Über die Nitrierung des Chinolins und die Herstellung von Chinolylhydroxylaminen.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Arnulf Lechner

aus München.

Referent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 1911.

München-Freising 1912.
Druck von Dr. F. P. Datterer & Cie. (Inh. Arthur Sellier).

Meiner lieben Mutter!

Die vorliegende Arbeit entstand im organischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Andreas Lipp, auf dessen Anregung und unter dessen umsichtiger und nimmermüder Leitung diese Arbeit entstand, für sein liebenswürdiges Entgegenkommen und für seine Mühewaltung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Besonderer Dank gebührt ferner Herrn Prof. Dr. Georg Rohde, der mir in reichem Maße seine Hilfe und Erfahrung zuteil werden ließ.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0052

I. Nitrierung des Chinolins.

Die Nitrierung des Chinolins beschäftigt die Chemiker nachweislich seit 1870. Nacheinander stellten Lubavin[1]), Weidel[2]) und Königs[3]) darüber Versuche an, ohne aber mit einem genauen Studium der erhaltenen Produkte sich zu befassen. Bedall und Fischer[4]) sowie La Coste[5]) kommen in andern Arbeiten über Chinolinderivate auf das von Königs durch Nitrierung erhaltene Produkt zurück und stellen fest, daß dasselbe ortho-Nitrochinolin gewesen sein muß.

Claus und Cramer[6]) fanden bei einer Wiederholung der Versuche von Königs, daß o-Nitrochinolin nicht das einzige Produkt der Nitrierung ist; sie sind die ersten, die sich nunmehr eingehend mit dem Nitrierungsprozeß und mit den dabei erhaltenen Produkten befassen. Sie nitrieren Chinolin, gelöst in konzentrierter Salpetersäure, mit einer Nitrierflüssigkeit, die aus ungefähr gleichen Mengen rauchender Salpetersäure und englischer Schwefelsäure besteht, und erhitzen nach der Nitrierung 12—15 Stunden auf dem Wasserbad. Als Produkte der Nitrierung finden sie ortho- und ana-Nitrochinolin neben α-Dinitrochinolin. Weiter geben sie an: Verstärkung des Nitriergemisches oder Erhitzen desselben über freiem Feuer hat die Bildung eines zweiten Dinitrochinolins zur Folge, während ana-Nitrochinolin gar nicht mehr entsteht und die Bildung der o-Verbindung in dem Maße zurückgeht, als die Erhitzung weiter getrieben wird.

Die Versuche der neueren Zeit vermeiden die Bildung von Dinitrochinolin fast vollständig bis ganz.

Claus und Setzer[7]) nitrieren Chinolin in Form seines Sulfates und kühlen das Nitriergemisch, welches aus 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure von 40 % Anhydridgehalt und 1 Teil rauchender Salpetersäure besteht, beim Eintragen des Chinolinsulfates bis zu -20° ab. Erhalten werden o- und ana-Nitrochinolin neben wenig Dinitrochinolin, zusammen in 80 %iger Ausbeute.

[1]) Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 155 S. 312 [1870].
[2]) Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 173 S. 76 [1874].
[3]) Ber. 12 S. 448 [1879].
[4]) Ber. 14 S. 2573 [1881] u. Ber. 15 S. 683 [1882].
[5]) Ber. 16 S. 673 [1883].
[6]) Ber. 18 S. 1243 [1885].
[7]) J. pr. Ch. 53 S. 390 [1896].

Meigen[1]) modifiziert diesen Prozeß dahin, daß er beim Akt der Nitrierung besonders vorsichtig zu Werke geht und so die Bildung von Dinitrochinolin vollständig vermeidet. Er läßt unter Kühlung mit Eiswasser die Nitrierflüssigkeit auf das Chinolinsulfat tropfen, und zwar nacheinander erst 2 Teile konzentrierter Schwefelsäure von 40 % Anhydridgehalt und dann 1 Teil rauchender Salpetersäure. Durch vorsichtige Mischung der zwei gebildeten Schichten wird hierauf die Nitrierung sehr langsam und schrittweise vollzogen. Erhalten werden nur o- und ana-Nitrochinolin in einer Ausbeute, die zu 89 % der Theorie entspricht.

D'Elia[2]), der sich zuletzt mit der Nitrierung des Chinolins befaßt hat, wendet statt des Sulfates das Chinolinnitrat als Ausgangsprodukt an und vermeidet das Arbeiten mit rauchender Schwefelsäure, die durch die gewöhnliche konzentrierte ersetzt wird. Infolge dieser Abänderung muß aber die Menge der rauchenden Salpetersäure um ein Erhebliches vermehrt werden. Während Claus und Setzer und ebenso Meigen auf 100 g Chinolin ungefähr 150 g rauchende Salpetersäure und 300 g konzentrierte Schwefelsäure von 40 % Anhydridgehalt anwenden, braucht D'Elia im selben Fall 500 g rauchende Salpetersäure und 500 g konzentrierte Schwefelsäure. Das Nitrat wird nach seinen Angaben ohne weitere Kühlung portionenweise in das Nitriergemisch eingetragen. Die erhaltenen Produkte sind o- und ana-Nitrochinolin in fast quantitativer Ausbeute.

Abweichend von D'Elia suchte ich bei meinen Nitrierversuchen wieder die Menge der rauchenden Salpetersäure einzuschränken und sie nur mit der theoretisch notwendigen durchzuführen. Es ergab sich jedoch, daß dies, die Erzielung einer fast quantitativen Ausbeute vorausgesetzt, nur möglich ist, wenn dafür die Menge der angewandten Schwefelsäure unverhältnismäßig vermehrt wird, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

angewandte Menge Chinolin	rauch. HNO_3	konz. H_2SO_4	Ausbeute	% d. Theorie
20 g	9,7 g (theoret. Menge)	200 g	17 g	63 %
20 g	„	300 g	20,5 g	76 %
20 g	„	350 g	22 g	81 %
20 g	„	400 g	25,5 g	95 %
20 g	„	420 g	27 g	100 %

[1]) J. pr. Ch. 77 S. 473 [1908].
[2]) Inaugural-Dissert. der kgl. techn. Hochsch. München, 1909.

Die Ausbeute nimmt dabei im wachsenden Verhältnis zur Vermehrung der Schwefelsäure zu.

Die bei dieser Art der Nitrierung erhaltenen Produkte waren nur ana- und o-Nitrochinolin. In Fällen, wo die Ausbeute wesentlich weniger wie 100% betrug, konnte stets unverändertes Chinolin in entsprechenden Mengen nachgewiesen werden.

Praktisch wird diese Art der Nitrierung am besten folgendermaßen ausgeführt:

Zu Chinolin, das sich in einer von außen mit Eis gekühlten Schale befindet, läßt man tropfenweise und unter beständigem Umrühren die zur Nitratbildung notwendige Menge rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,48) zufließen. Das Nitrat scheidet sich sehr bald in fester Form aus. Vor seiner Nitrierung wird es, um es vollständig wasserfrei zu haben, 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, dann erst zerkleinert und portionenweise in das aus obiger Tabelle ersichtliche Nitriergemisch eingetragen. Diese Operation ist von starker Wärmeentwicklung begleitet. Nach dem Eintragen wird zur Vervollständigung der Reaktion noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, dann vollständig erkalten gelassen.

Die nun folgende Neutralisation der Säuren zur Abscheidung der freien Base führt man am besten in zweckentsprechenden großen Schalen aus. In einer derselben wird das erkaltete Reaktionsgemisch mit der einfachen Menge Wasser verdünnt und auf Eis gestellt; in einer andern hat man die berechnete Menge Natronlauge in der doppelten Menge Wassers gelöst und die Flüssigkeit gut erkalten lassen. Da es sich bei der Neutralisation vor allem darum handelt, eine lokale Wärmeentwicklung, welche die Nitrochinoline bei der Anwesenheit von Natronlauge zersetzen würde[1]), zu vermeiden, gießt man die Natronlauge am besten langsam und vorsichtig auf im Nitriergemisch schwimmende Eisstücke. Man kann nun entweder vor der Grenze der Neutralität Halt machen, um zuerst die Hauptmenge des Glaubersalzes sich ausscheiden zu lassen, oder dieselbe gleich überschreiten bis zur schwachen Alkalität — auf jeden Fall ist das ausgefallene Glaubersalz auf etwa eingeschlossene Nitrochinolinreste zu prüfen und — wie immer im zweiten Fall — durch Weglösen mit Wasser von denselben zu trennen. Vor dem Abfiltrieren der Nitrochinoline läßt man sie jedoch über Nacht an kühlem Orte stehen. Ausgewaschen wird mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion. Das gesamte Filtrat darf, wenn sich nach eintägigem Stehen desselben nichts mehr abscheidet, weggegossen werden; eine Ausätherung desselben verlohnt sich nicht.

---

[1]) Angabe von D'Elia.

Das erhaltene Nitrochinolingemisch ist je reiner desto heller gelb gefärbt. Will man die Ausbeute bestimmen, so muß man es längere Zeit im Vakuumexsikkator stehen lassen, da es die letzten Reste von Feuchtigkeit sehr hartnäckig zurückhält.

Die nun folgende Trennung der Isomeren stellte mich insofern vor eine neue Aufgabe, als die von D'Elia angegebene Methode der Wasserdampfdestillation für die Herstellung größerer Mengen ana- und ortho-Nitrochinolin ungeeignet war; nicht nur, weil sie zu langsam vor sich geht — was schon D'Elia dafür als Hinderungsgrund angibt — sondern auch, weil sie außerdem einen weiteren Mangel aufwies, der sich gerade bei Arbeiten mit größeren Mengen doppelt fühlbar machte.

Um aus 70 g Nitrochinolingemisch, aus dem durch Kristallisation aus Salpetersäure der größte Teil der ana-Verbindung schon abgeschieden war, den Rest derselben zu entfernen, mußte ich ungefähr 6 Tage lang täglich 8 Stunden destillieren. Der Weisung D'Elias entsprechend wurde so lange destilliert, als eine Probe des Destillates mit Pikrinsäure einen Niederschlag von schwerlöslichem ana-Nitrochinolinpikrat gab (das o-Nitrochinolinpikrat ist in Wasser viel leichter löslich). Als ich, um sicher zu sein, daß alles ana-Nitrochinolin übergegangen sei, nach Ausbleiben dieser Reaktion trotzdem die Destillation noch einige Zeit fortsetzte, schieden sich, wie zu Beginn derselben, in Kühler und Destillat neuerdings reichlichere Mengen von Kristallen ab. Meine Vermutung, daß jetzt nur mehr reine o-Verbindung übergehe, bestätigte eine Schmelzpunktsbestimmung, die sofort die auf o-Nitrochinolin stimmende Zahl 89 ergab. Bei der langen Dauer der Destillation mußte ich daraufhin annehmen, daß das Destillat der ana-Verbindung bereits stark durch o-Nitrochinolin verunreinigt ist und suchte festzustellen, inwieweit das in Wirklichkeit zutrifft. Durch Ausfällen der ana-Verbindung aus dem Filtrat mit Pikrinsäure, Abfiltrieren und Eindampfen des pikrinsauren Filtrates wurden dicke, tiefgelbe Nadeln erhalten. Mit Kalilauge zersetzt, lieferten dieselben reine ortho-Verbindung und zwar ungefähr 9 g aus einem Destillat, das höchstenfalls 20—25 g ana-Nitrochinolin enthalten konnte. Mithin war für mich die Trennung mittels Wasserdampf allein illusorisch geworden.

Ich stellte nun noch Versuche über den Grad der Flüchtigkeit jedes der beiden Isomeren an und fand: wird ana- und ortho-Nitrochinolin, jedes rein und jedes für sich destilliert (unter möglichst gleich gehaltenen Bedingungen), so geht in der Zeiteinheit rund 10 mal mehr ana- wie ortho-Verbindung über. Dem widersprechend verlief jedoch ein anderer Versuch, bei dem einerseits aus dem Kolben, der bei der Destillation nur mehr reine

o-Verbindung geliefert hatte, weiterdestilliert, andrerseits ein frisches Nitrochinolingemisch (wie durch Nitrierung erhalten) der Destillation unterworfen wurde: In beiden Fällen wurden hier bei gleichgehaltenen Versuchsbedingungen gleiche Mengen festen Körpers erhalten. Hiernach müßte man annehmen, daß die Flüchtigkeit der ana-Verbindung durch die Anwesenheit von o-Nitroverbindung eine ganz außerordentliche Verminderung erfährt (auch das Verhältnis der aus dem Nitrochinolingemisch überdestillierenden Isomeren ist nicht wie oben 1:10). Diese Annahme läßt sich jedoch theoretisch schwer erklären.

Um mir größere Mengen ana- und ortho-Nitrochinolin herstellen zu können, mußte ich nun nach einer anderen Trennungsmethode suchen. Eine Handhabe hiezu bot mir die schwere Löslichkeit des salpetersauren ana-Nitrochinolins. Bisher war dieselbe nur für die Abscheidung eines Teils der ana-Verbindung ausgenützt worden; man konnte nun aber in der Abscheidung dieser Verbindung durch Konzentration des Lösungsmittels so weit gehen, daß sich auch schon ein Teil des o-Nitrochinolins ausschied; dann war es vielleicht möglich, den Hauptteil der ortho-Verbindung gleich rein zu erhalten; die Mischfraktion konnte nach denselben Gesichtspunkten verarbeitet werden.

Ein solches Verfahren habe ich in der Folge für die Gewinnung größerer Mengen von Nitrochinolin mit Erfolg angewendet. Der ganze Trennungsprozeß gestaltet sich dann folgendermaßen:

Das durch Nitrierung des Chinolins erhaltene Gemisch der Isomeren wird in der 15fachen Menge verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,12) bei einer 60—70° nicht übersteigenden Temperatur gelöst und die Lösung an einem kühlen Orte längere Zeit, zum mindesten über Nacht, stehen gelassen. Das ausgeschiedene salpetersaure Salz des ana-Nitrochinolins wird dann abfiltriert und mit verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,12) ausgewaschen. Zur Gewinnung der freien Base löst man es in warmem Wasser auf und läßt die Lösung in überschüssige Sodalösung eintropfen, wobei fortwährend gut gerührt werden muß. Die Base scheidet sich rein weiß ab. Sollte sie nach sorgfältigem Trocknen einen zu hohen SmP. besitzen, so enthält sie noch unzersetztes Nitrat. In diesem Fall schüttelt man sie mit Wasser mehrmals kräftig durch oder kristallisiert aus 50%igem Alkohol um. Die entstehenden Laugen fügt man dem Hauptfiltrat zu oder verarbeitet sie auch für sich. Besser scheint es mir übrigens, umgekehrt wie oben, die Sodalösung in die Nitratlösung tropfen zu lassen, da dabei die Möglichkeit, daß der einfallende Tropfen sich mit einer Schicht freier Base überzieht, die den Kern vor weiterer Veränderung schützt (so wird wohl das Vorhandensein unzersetzten Nitrates zu erklären sein), viel weniger gegeben oder wenigstens unschädlich ist.

Das Filtrat des salpetersauren ana-Nitrochinolins wird auf dem Wasserbad so weit eingedampft, bis eine Probe im Reagensglas beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstab einen kräftigen Niederschlag gibt (bei Versuchen mit 100 g Chinolin auf etwa 200 ccm). Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Nitratgemisch kräftig abgesaugt und rasch ein- oder zweimal mit Wasser durchgewaschen. Im Filtrat hat man den Hauptteil der o-Verbindung, die man auf ähnliche Weise gewinnt wie die ana-Verbindung. Zum Umkristallisieren derselben eignet sich neben verdünntem Alkohol besonders Ligroïn.

Das abfiltrierte Nitratgemisch wird wieder in der vorgeschriebenen Menge verdünnter Salpetersäure gelöst (wobei man auf die schon im Salz vorhandene zu achten hat), das salpetersaure ana-Nitrochinolin abgeschieden und genau so weiterverfahren wie oben angegeben. Bei rationeller Arbeitsweise wird man zuletzt nur einen minimalen Rest von Nitratgemisch übrig haben, den man vernachlässigen kann. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist Hauptsache, daß man alle Mutterlaugen vollständig aufarbeitet. Man erhält schließlich ungefähr gleiche Mengen von ana- und ortho-Nitrochinolin (SmP. 72° bzw. 89°).

II. Ueber die Herstellung von Hydroxylaminderivaten des Chinolins.

Die Herstellung einiger der noch nicht bekannten Hydroxylaminderivate des Chinolins war insoferne eine dankbare Aufgabe, als sie Körper versprach, die durch ihre Fähigkeiten, sich umzulagern und mit zahlreichen Körpern Kondensationen einzugehen, ein weites Feld für eine Reihe von interessanten Reaktionen boten. Der Lösung dieser Aufgabe sollten sich allerdings lange Zeit große Schwierigkeiten in den Weg stellen, weil die gewöhnlich angewandten Reduktionsmethoden in der für das Nitrobenzol geltenden Form, die Isolierung des Reaktionsproduktes mitinbegriffen, beim Nitrochinolin ihren Dienst versagten. Es waren nach den in der Literatur hierüber vorhandenen Angaben zunächst zwei, die hauptsächlich in Betracht kamen: die Reduktion mit Zinkstaub nach Bamberger und Wohl[1]) und die Reduktion mit Schwefelammonium nach Willstätter und Kubli[2]). Als beide Methoden mir nicht befriedigende Resultate lieferten, zog ich noch eine dritte hinzu, die durch ihre Anwendung vollkommen neutraler Reagentien mir eventuell Erfolge versprechen konnte: die Reduktion mit amalgamiertem Aluminium nach Wislicenus[3]). Aber auch diese führte nicht zum Ziel. Schließlich verschaffte mir doch die Reduktion nach Willstätter und Kubli leicht die Hydroxylamine, nachdem einmal der richtige Weg zur Isolierung des Reaktionsproduktes eingeschlagen war. Da ich jedoch den Verlauf der Reduktionen mit Zinkstaub und mit amalgamiertem Aluminium näher studiert habe, lege ich auch das Ergebnis dieser (viel langwierigeren) Untersuchungen im Folgenden nieder.

Die Reduktion mit Zinkstaub nach Bamberger und Wohl.

Nach dieser Methode wurde erstmals das lange gesuchte Hydroxylaminderivat des Benzols, das β-Phenylhydroxylamin, dargestellt. Bamberger[4]) entdeckte es gelegentlich einiger Versuche über Reaktionen des Nitrosobenzols, wies seine Entstehung als Reduktionsprodukt dieses Körpers nach und stellte es dann direkt aus Nitrobenzol her, anfangs durch Reduktion desselben mit Zink und Schwefelsäure, dann aber einfach durch Kochen von Nitrobenzol mit Wasser und Zinkstaub.

[1]) Ber. 27 S. 1348, 1432, 1548 [1894].
[2]) Ber. 41 S. 1936 [1908].
[3]) J. pr. Ch. 54 S. 18 [1896].
[4]) Ber. 27 S. 1347 [1894].

Wohl[1]), der das Auftreten des β-Phenylhydroxylamins ungefähr gleichzeitig beobachtet hatte, schlägt den gleichen Weg ein und empfiehlt erstmals als Mittel, die Umsetzung mit Zinkstaub zu erleichtern, den Zusatz von gewissen Metallsalzen bei der Reaktion. Für die Darstellung des β-Phenylhydroxylamins gibt er folgende Vorschrift:

60 g Nitrobenzol werden in 250 ccm 60 %igen Alkohols heiß gelöst, 6 g wasserfreies Chlorkalzium zugegeben und unter Rückflußkühlung innerhalb 1/4 Stunde 75 g Zinkstaub eingetragen. Man läßt die Reaktion noch 5 Minuten im Gang, kühlt ab und trennt durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas stärkerem Alkohol vom Zinkschlamm. Aus dem Filtrat wird der Alkohol rasch abdestilliert, bis sich aus der zurückbleibenden Flüssigkeit eine starke Oelschicht abscheidet und das überstehende Wasser nur noch Spuren von Alkohol enthält. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem festen Kuchen von Hydroxylamin, der nach dem Trocknen und Waschen mit Ligroïn gereinigt wird. Ausbeute 70—75 %. Das Hydroxylamin wird aus Benzol umkristallisiert und mit Ligroïn gewaschen. Auch aus heißem Wasser kann es umkristallisiert werden; bei längerem Stehen zersetzt sich jedoch die wässerige Lösung; diese Zersetzung wird durch Alkali beschleunigt, durch Säuren verzögert.

Bambergers[2]) Art zu reduzieren, weicht äußerlich von der Wohls etwas ab. Nach seinen praktischen Erfahrungen lassen Mengenverhältnisse von Nitrobenzol, Zinkstaub und Wasser, Reaktionsdauer, Qualität des Zinkstaubs und Intensität des Kochens die Ausbeute an Hydroxylamin zwischen 0 und 57 % schwanken. Auf Grund dieser Erfahrung kommt er zu folgender Ausführung des Versuchs:

10 g Nitrobenzol werden mit 500 g siedenden Wassers übergossen und auf ein Mal mit 75 g Zinkstaub versetzt. Momentanes Aufwallen Man hält die Flüssigkeit 3/4 Stunden im Sieden. Die kochende Lösung wird abgesaugt, schnell abgekühlt, mit Kochsalz gesättigt (teilweises Ausfallen des Hydroxylamins) und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterläßt das Phenylhydroxylamin nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels als gelbes, kristallisierendes Oel, welches sich beim Uebergießen mit Ligroïn sofort in einen weißen glänzenden Kristallbrei verwandelt. Es wird abgesaugt und mit Ligroïn gewaschen. So gewonnen ist es sofort chemisch rein. SmP. 80,5—85°. An Nebenprodukten (im Ligroïn bleibend) wurden Nitrosobenzol, Anilin, Azoxybenzol, Azobenzol u. a. beobachtet.

[1]) Ber. 27 S. 1432 [1894].

[2]) Ber. 27 S. 1548 [1894]. Ueber eine weitere Art der Reduktion seitens Bambergers vgl. Gattermann, Praxis des org. Chemikers.

Bei der Anwendung der Reduktionsmethode auf Nitrochinolin hielt ich mich an die Vorschrift von Wohl mit dem Unterschied, daß ich statt Chlorkalzium Chlorammonium zur Erleichterung der Umsetzung wählte.

a) Reduktion des ana-Nitrochinolins mit Zinkstaub.

Wegen der zu erwartenden Empfindlichkeit der Hydroxylamine des Chinolins wollte ich zunächst bei der Reduktion mit der Temperatur nicht höher gehen als notwendig. Ich arbeitete bei einer Innentemperatur von 50—60°; beim Eintragen des Zinkstaubes trat nur eine unbedeutende Erwärmung ein; die Reaktionsdauer betrug im ganzen ½ Stunde (bei Versuchen mit 10 g); die Lösung war nachher tiefrot gefärbt; sie wurde bei 30—40° im Vakuum zum Teil abdestilliert und dadurch ein bräunlich bis rötlich gefärbter Körper gewonnen, der nach zweimaligem Umkristallisieren den SmP. 72° besaß (SmP. des ana-Nitrochinolins). Das Ausgangsprodukt war aber im wesentlichen unverändert geblieben. Nicht viel anders verlief der Versuch, als ich die Temperatur auf 70° steigerte. Daraufhin arbeitete ich bei der Temperatur des siedenden Wasserbades:

10 g ana-Nitrochinolin werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen in 40 ccm heißen, 60%igen Alkohols gelöst, 1 g Chlorammonium zugegeben, das Ganze in ein siedendes Wasserbad eingestellt und portionenweise innerhalb 30 Minuten 15 g Zinkstaub zugegeben. Das Eintragen war jeweils von starkem Aufsieden begleitet, die Temperatur hielt sich durch Reaktionswärme von selbst hoch, so daß der Kolben zeitweise aus dem Wasserbad entfernt werden konnte. Nach Eintragen des Zinkstaubes wurde die Reaktion noch 5 Minuten im Gang gelassen, dann rasch und gut abgekühlt, abgesaugt und der Zinkstaub des öfteren mit 96%igem Alkohol ausgewaschen. Dann wurde im Vakuum der Alkohol bei 35° anfangs vollständig abdestilliert; dabei verblieb ein hellroter, schmieriger Rückstand, aus dem durch fortwährendes Digerieren mit Benzol und langwieriges Umkristallisieren in äußerst spärlicher Menge ein Körper vom SmP. 108° isoliert werden konnte. Bei den folgenden Versuchen habe ich dann nach der Reduktion den Alkohol nur auf etwa ⅓ abdestilliert und längere Zeit stehen gelassen; es schied sich ein rötlich gefärbter Kristallkuchen ab, dessen Kern wesentlich heller gefärbte Produkte enthielt; diese besaßen den SmP. 110° und reduzierten ammoniakalische Silberlösung nicht. Aus den den Kern umgebenden rötlicheren Teilen wurde durch andauerndes Umkristallisieren aus Benzol bei 40—50° und vorsichtiges Fällen mit Petroläther ein

Körper von schließlich konstantem SmP. 108° gewonnen, dessen alkoholische Lösung Silbersalz schon kräftig in der Kälte reduzierte. Dieser Körper kristallisierte aus Benzol in kurzen, mit freiem Auge sichtbaren, schief abgeschnittenen Prismen von honiggelber Farbe. Er war in Alkohol, Azeton und Chloroform sehr leicht löslich, schwerer in Benzol und Aether, sehr schwer in Ligroïn und Petroläther und beträchtlich löslich in Wasser. Seine Verbrennung ergab keine auf Hydroxylamin stimmenden Zahlen; vielmehr entsprachen die gefundenen Werte ungefähr denen des ana-Amidochinolins.

I. 0,1030 g Substanz ergaben 0,2843 g CO_2 und 0,0526 g H_2O.
II. 0,0508 g Substanz lieferten bei 22° und 717 mm 9,1 ccm N.

Gefunden	Berechnet für $N \cdot C_9 H_6 \cdot NH_2$
C = 75,2 %	C = 75,0 %
H = 5,71 %	H = 5,55 %
N = 19,02 %	N = 19,4 %

Durch weiteres Umkristallisieren des Körpers aus Benzol konnte gleichwohl der der Amidoverbindung zukommende SmP. 111° nicht erreicht werden. Endlich lieferte die Anwendung von Wasser mit ganz wenig Aether oder Alkohol als Lösungsmittel ein fast farbloses Produkt, welches Silberlösung nicht mehr reduzierte, den SmP. 111° besaß und auch sonst die Eigenschaften des ana-Amidochinolins zeigte. Durch Spuren von Säuredämpfen färbte es sich unter Salzbildung rot. Um es weiterhin als Amidoverbindung zu identifizieren, stellte ich die von D'Elia [1]) beschriebene Benzoylverbindung her:

0,5 g Substanz wurden in über Natrium destilliertem Aether gelöst, die nötige Menge Natronlauge und dann tropfenweise das 4fache der theoretisch erforderlichen Menge Benzoylchlorid unter fleißigem Umschütteln zugegeben; es schieden sich rote, an der Glaswandung haftende Massen ab. Nach dem Verschwinden des Benzoylchlorid-Geruchs wurde der Aether abgehoben; er hinterließ einen kaum beachtenswerten Rückstand. Die Benzoylverbindung mußte also in der zurückgebliebenen unscheinbaren Masse stecken. Durch Auflösen derselben in warmem Alkohol und langsames Auskristallisierenlassen wurde ein schöner weißer Körper von SmP. 195° erhalten. Der SmP. des Körpers blieb auch nach dem Umkristallisieren der Substanz aus Chloroform-Petroläther konstant. Er stimmte jedoch nicht mit dem von D'Elia angegebenen SmP. der ana-Amido-Benzoylverbindung (174°) überein. Da aber die Möglichkeit, daß dort ein Irrtum irgendwelcher

[1]) Inaug.-Dissert. kgl. techn. Hochschule München 1909 S. 22.

Art vorlag, nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen war, stellte ich mir aus im Besitz der kgl. Hochschule befindlichen Hinterlassenschaften D'Elias Amidoverbindung her. Ich fand Zinnchlorür- und Zinnchloridsalze des ana-Amidochinolins vor, aus denen ich durch Auflösen in salzsäurehaltigem Wasser, Zersetzen mit Natronlauge und Ausäthern Amidochinolin vom SmP. 111° erhielt. Eine wie oben durchgeführte Benzoylierung desselben ergab mir nun auch hier denselben Körper vom SmP. 195°. Damit war gleichzeitig meine Verbindung als Amidochinolin identifiziert und Herrn D'Elia mit eigenen Mitteln eine irrtümliche Angabe nachgewiesen.

Benzoyl-ana-Amidochinolin

kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln bis Prismen vom SmP. 195°. Es ist in Alkohol und Chloroform ziemlich leicht löslich, nicht so gut in Benzol, schwer in Aether und verdünntem Alkohol, sehr schwer in Ligroïn, Petroläther und in Wasser.

b) Reduktion des ortho-Nitrochinolins mit Zinkstaub.

Arbeitet man bei einer Innentemperatur von 50 bis zu 70°, so bleibt auch hier, wie bei der ana-Verbindung, das o-Nitrochinolin im wesentlichen unverändert; das durch teilweises Abdestillieren des Alkohols im Vakuum bei 35° erhaltene Produkt ist zwar rötlich gefärbt, zeigt aber nach einmaligem Umkristallisieren den SmP. des o-Nitrochinolins und weist auch sonst dessen Eigenschaften auf.

Eine nach Angaben von Gattermann[1]) durchgeführte Reduktion, bei der vor allem die Reaktionstemperatur sehr niedrig gehalten wird, ergab ein ähnliches Resultat. Danach werden in eine Lösung von 5 g Salmiak in 160 ccm Wasser 10 g Nitrobenzol gegeben und unter fortwährendem Rühren im Lauf einer Stunde 15 g Zinkstaub eingetragen, wobei von außen mit Wasser von etwa 10° gekühlt wird. Von den Angaben wich ich insofern ab, als ich das o-Nitrochinolin für die Reduktion nicht suspendiert, sondern (durch Alkohol) in Lösung hielt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Zinkstaub abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen; nach teilweisem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum bei ca. 35° schied sich nach längerem Stehen ein brauner Körper aus. Daraus wurde durch Extraktion mit Aether, der den überwiegenden Teil des Körpers löste, wieder o-Nitrochinolin gewonnen.

[1]) Gattermann, Praxis des organ. Chemikers. 8. Aufl. S. 194.

Nun versuchte ich die Reduktion wiederum bei der Temperatur des siedenden Wasserbades. 10 g o-Nitrochinolin wurden in 40 ccm 60 %igen Alkohols gelöst, 1 g Chlorammonium zugegeben und innerhalb 20 Minuten 15 g Zinkstaub eingetragen; dabei trat jeweils starkes Aufsieden ein, die Flüssigkeit färbte sich schließlich grünlich. Nach Abfiltrieren und Auswaschen des Zinkstaubes wurde sie bei 35° im Vakuum auf 1/3 eingeengt; beim Stehenlassen wurde ein ganz dunkel gefärbter Körper erhalten. Aus demselben konnten zwar durch wiederholtes Ausziehen mit Benzol bei 40—50° und langwieriges Umkristallisieren gelbliche Kristalle gewonnen werden, die aber von den sie einhüllenden Schmieren so schwer zu trennen waren, daß die Reingewinnung auch nur kleinerer Mengen dieses Körpers viel Zeit und kostbares Ausgangsmaterial verbraucht hätte. Daher wurden die Resultate dieses Versuches, der ohnedies kaum die Gewinnung von Hydroxylamin erhoffen ließ, nicht weiter verfolgt.

c) Reduktion des para-Nitrochinolins mit Zinkstaub.

Bei der Reduktion dieses Körpers, die ich von Anfang an bei der Temperatur des siedenden Wasserbades durchführte, wurde unter anderem das noch nicht dargestellte para-Azoxychinolin erhalten.

Dieser Umstand ist deswegen von Interesse, weil er den Schluß zuläßt, daß sich bei dieser Reduktion Hydroxylamin als Vorprodukt gebildet hat. Es ist von Bamberger nachgewiesen worden, daß ebenso wie bei der Elektroreduktion von aromatischen Nitrokörpern auch bei der Reduktion mit chemischen Hilfsmitteln das Nitrobenzol die Zwischenstufen Nitrosobenzol ⟶ Phenylhydroxylamin bis zum Anilin durchläuft. Die hier vorliegende Entstehung von Azoxychinolin muß man sich aber als sekundären Prozeß und zwar als eine Reaktion zwischen der Nitroso- und Hydroxylaminverbindung denken; denn, wie ebenfalls Bamberger[1]) nachgewiesen hat, setzen sich Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin sehr leicht quantitativ zu Azoxybenzol um:

$$C_6H_5 \cdot NO + C_6H_5 \cdot NHOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N} - N \cdot C_6H_5 + H_2O$$

Ebenso wird ja auch das Auftreten von Azoxybenzol bei Elektroreduktion in alkalischer Lösung erklärt. Im vorliegenden Fall die Bildung des Azoxychinolins durch Oxydation der Hydroxylaminverbindung durch Luftsauerstoff allein zu erklären, scheint mir deswegen nicht am Platz, weil Phenylhydroxylamin unter

[1]) Ber. 30 S. 2270 [1897].

entsprechenden Bedingungen unverändert auftritt und p-Chinolylhydroxylamin, wie später gezeigt wird, kein weniger beständiger Körper ist wie das genannte Benzolderivat.

Daß der Reduktionsprozeß beim p-Nitrochinolin tatsächlich in den obengenannten Zwischenstufen verläuft, beweist das gleichzeitige Auftreten von Amidoverbindung, die ungefähr in gleicher Menge gewonnen wird wie die Azoxyverbindung. In Berücksichtigung dieser Tatsache müßte man sich also vom ganzen Verlauf des Versuches die Vorstellung machen, daß die Geschwindigkeit der Reaktion Nitroso- + Hydroxylaminverbindung des p-Nitrochinolins ungefähr der der weiteren Reduktion der Hydroxylaminverbindung zum Amin gleichkommt.

Ein Versuch, das Hydroxylamin zu fassen, bevor es sich noch verändert hat — durch Eingießen der nach der Reduktion erhaltenen alkoholischen Lösung in Benzaldehyd — hatte keinen Erfolg.

Im folgenden wird näher auf die praktische Ausführung des Versuches eingegangen:

20 g reines para-Nitrochinolin werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben in 80 ccm 60%igen Alkohols suspendiert, 2 g Chlorammonium zugegeben, dann der Kolben in ein siedendes Wasserbad eingestellt und portionenweise innerhalb 30—35 Minuten 30 g Zinkstaub zugegeben. Da sich die Temperatur dabei von selbst hoch hält, entfernt man den Kolben wieder aus dem Wasserbad, nachdem die Reaktion einmal gut im Gange ist. Wichtig ist jedoch, daß man durch öfteres starkes Umschütteln Zinkstaub wie para-Nitrochinolin stets in Suspension hält; die Wirkung des Zinkstaubes wird sichtlich dadurch verstärkt; man hat es so in der Hand, die zu träge gewordene Reaktion wieder zu beschleunigen und ihren ganzen Verlauf möglichst gleichmäßig zu gestalten. Nach Eintragen des Zinkstaubes läßt man die Reaktion noch 5 Minuten im Gang, wobei der Kolben zur Einleitung der Reaktion eventuell wieder ins Wasserbad eingestellt werden muß. Dann wird sofort heiß abfiltriert und der Zinkstaub 4—5 mal mit je 50 ccm 96%igen Alkohols ausgekocht. Erst dann kann er meistens als vollständig frei von organischer Substanz angesehen werden.

Es mag vor dem Weiterfahren bemerkt werden, daß bei einem meiner letzten Versuche zwei Körper auftraten, die ich sonst nicht beobachtet hatte, sei es, daß sie sich nicht gebildet hatten oder meiner Beobachtung entgangen waren. Mit dem Folgenden beziehe ich mich auf diesen Versuch.

Das Filtrat des Zinkstaubes wurde zunächst etwa zwei Stunden stehen gelassen und das Ausgeschiedene abfiltriert; es waren (bei 20 g Ausgangsmaterial) 0,5 g eines gelben bis schwach

rötlichen Körpers. Beim Umkristallisieren desselben aus Alkohol (rein rote Lösung!) blieb als offenbar viel schwerer löslich ein bräunlicher Körper zurück, der auch in Eisessig sich erst nach längerem Kochen auflöste, einen Zersetzungspunkt von über 370° hatte und durchaus organischer Natur war. Der andere aus Alkohol umkristallisierte Körper hatte einen unscharfen, zwischen 225° und 230° liegenden SmP. Der Schmelzfluß war von tiefroter Farbe. Ein scharfer SmP. konnte nicht erzielt werden. Beim weiteren Umkristallisieren (aus Benzol-Petroläther) nahm die rötliche Farbe des Körpers auffallend an Intensität zu. Möglicherweise lag eine Hydrazoverbindung vor, die sich im Uebergang zur Azoverbindung (SmP. 248°) befand. Da beide Körper nur in untergeordneter Menge und nur bei einem Versuch auftraten, wurden sie nicht weiter untersucht.

Nach dem Abfiltrieren obiger Körper wurde das Filtrat unter Zuhilfenahme des Vakuums bei 50—60° auf etwa $^1/_3$ eingeengt und das beim Erkalten Ausgefallene abfiltriert. Diese Operation wiederholt man immer wieder, bis sich aus der abfiltrierten Lösung, die schließlich ziemlich dickflüssig wird, nach eintägigem Stehen kein fester Körper mehr abscheidet.

Im Laufe dieses Verfahrens treten äußerlich zwei Veränderungen hervor: die anfangs gelbe Farbe des Filtrates geht über Braun in ein dunkles Grün über; ferner überzieht sich der jeweils sich abscheidende Kristallbrei oberflächlich beim Stehen an der Luft mit einer anders gefärbten Schicht. Diese Wahrnehmungen legen den Schluß einer stofflichen Veränderung nahe, eine Folgerung, die durch die Tatsache gestützt wird, daß sich ein Teil des aus Alkohol ausgefallenen Körpers nachher als in Alkohol unlöslich erweist.

Der aus dem jeweils eingeengten Filtrat sich ausscheidende Körper ist anfangs von rein gelber Farbe, die später ausfallenden Portionen werden jedoch immer mehr von einer dunklen Substanz durchsetzt, von der sie durch Behandeln mit Alkohol befreit werden müssen. Die dabei entstehenden Lösungen sind wieder wie oben so lange zu verarbeiten, bis sie keinen festen Körper mehr abscheiden; dann werden sie dem Urfiltrat hinzugefügt. Hat man auf diese Weise eine größere Menge der gelben Substanz von verhältnismäßiger Reinheit gesammelt und will sie nun aus Alkohol umkristallisieren, so geht ein wesentlicher Teil derselben nicht mehr in Lösung und es bleibt als in Alkohol nahezu unlöslich ein Körper zurück, der sich vorher aus einer verhältnismäßig kleinen Menge alkoholischer Lösung abgeschieden hatte. Diese Tatsache, verbunden mit den zwei oben angedeuteten Zeichen einer Veränderung, weisen darauf hin, daß jener alkohol-unlösliche Körper sich im Laufe des Versuchs erst bildet.

Aus dem in Alkohol gelösten Teil des oben erhaltenen Körpers, der also aus zwei Komponenten besteht, schied sich ein gelber kristallisierter Körper ab, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol den SmP. 207° besaß und schließlich in einer Menge von 5—6 g gewonnen wurde. Zur Erkennung desselben wurden Verbrennung und Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt und auf Azoxychinolin stimmende Zahlen erhalten. Daß die Bildung dieses Körpers bei diesem Reduktionsprozeß nicht befremden darf, geht aus der zu Eingang des Versuchs angestellten Betrachtung hervor.

I.	0,2762 g	Substanz	ergaben	0,7289 g CO_2	und	0,1112 g H_2O
II.	0,1385 g	„	„	0,3649 g CO_2	„	0,0561 g H_2O
III.	0,1063 g	„	lieferten bei	20° und	713 mm	18,6 ccm N
IV.	0,0808 g	„	„ „	20° „	714 mm	14,1 ccm N

Gefunden					Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.		
C	71,97;	71,85	—	—	C	72,00 %
H	4,46;	4,53	—	—	H	4,03 %
N	—	—	18,66	18,64	N	18,68 %

$$\begin{matrix} N \cdot C_9H_6 \cdot N \\ | \\ N \cdot C_9H_6 \cdot N \end{matrix} \!\!>\!O$$

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde aus der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt, die geschmolzenes Naphtalin durch Lösen der Substanz erleidet. (Eine Bestimmung aus der Siedepunktserhöhung nach Landsberger[1]), wobei Chloroform als Lösungsmittel diente, erwies sich aus verschiedenen Gründen als nicht so geeignet). Der Zweck der Molekulargewichtsbestimmung war weniger, eine genaue Zahl zu erhalten, als vielmehr den aus der Analyse gezogenen Schluß auf Azoxychinolin durch das Ergebnis bestätigt zu finden, daß das Molekül meines Körpers zwei Chinolinkerne enthalte. Darüber aber mußte die Molekulargewichtsbestimmung auf jeden Fall Aufschluß geben, wo das „Mehr" eines Chinolinkernes eine Zunahme von 129 Atomgewichtseinheiten bedeutete.

Zur Bestimmung wurde der Apparat von Beckmann (mit Beckmann-Thermometer) verwendet und in ein mit Wasser gefülltes Becherglas von ca. 2 l, das mit Asbest umwickelt wurde, eingestellt. Das Gefriergefäß wurde mit 10,736 g Naphtalin puriss. beschickt und dann durch Erhitzen des Wassers über 80°, langsames Unterkühlenlassen und Reiben des geschmolzenen Naphtalins

[1]) Ber. 31 S. 458 [1898].

wiederholt dessen Erstarrungspunkt bestimmt. Dann wurde die auf $^1/_{10}$ mg abgewogene Substanz, von der das Molekulargewicht bestimmt werden sollte, in das Gefriergefäß eingefüllt und auf obige Weise wiederholt der jetzige Gefrierpunkt bestimmt. Die Differenz beider Bestimmungen ergibt die Gefrierpunktserniedrigung (E_1).

0,4648 g Substanz (G_1) ergaben für 10,736 g (n) Naphtalin als Lösungsmittel eine Gefrierpunktserniedrigung (E_1) von 1,04°. Die Molekulardepressionskonstante (K) ist für Naphtalin zu 69,6 angegeben:

$$\text{Nach der Gleichung } M = K \cdot \frac{100 \cdot G_1}{n \cdot E_1}$$

$$\text{ergibt sich somit für } M : 69{,}6 \cdot \frac{100 \cdot 0{,}4648}{10{,}736 \cdot 1{,}04}.$$

Gefunden $M = 290{,}00.$

Berechnet für $\begin{matrix} N \cdot C_9H_6 \cdot N \\ | \\ N \cdot C_9H_6 \cdot N \end{matrix} > O$ $M = 300{,}00.$

Eine zweite Bestimmung ergab
$M = 286{,}5.$

Näheres über die Eigenschaften des para-Azoxychinolins siehe S. 25.

Der in Alkohol unlösliche Teil des gelben Körpers, der zur Entfernung aller Azoxyverbindung am Rückflußkühler des öfteren mit Alkohol ausgekocht wurde, erwies sich auch in den andern gewöhnlich angewandten organischen Lösungsmitteln als fast unlöslich. Als Kristallisationsmittel wurde schließlich kochender Eisessig angewandt. Daraus fällt er beim Erkalten in gelblichweißen bis bräunlichen, feinen, langen Nädelchen aus. Er wurde in einer Menge von 2 g rein gewonnen. Beim Erhitzen über 320° beginnt er sich langsam unter Dunkelfärbung zu zersetzen. Beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern sublimiert er, jedoch ebenfalls unter merklichen Zersetzungserscheinungen. Die Verbrennung ergab Zahlen, die mit denen des Azochinolins eine auffallende Uebereinstimmung zeigen.

I. 0,1776 g Substanz ergaben 0,4942 g CO_2 und 0,0712 g H_2O
II. 0,1605 g „ „ 0,4453 g CO_2 „ 0,0621 g H_2O
III. 0,1220 g „ lieferten bei 22° und 722 mm 22,5 ccm N
IV. 0,0809 g „ „ „ 22° „ 731 mm 14,8 ccm N

	Gefunden				Berechnet für $N \cdot C_9 \cdot H_6 \cdot N$
	I.	II.	III.	IV.	$N \cdot C_9 \cdot H_6 \cdot N$
C	75,89	75,67	—	—	C = 76,00 %
H	4,48	4,33	—	—	H = 4,22 %
N	—	—	19,71	19,81	N = 19,72 %

In Wirklichkeit kann es sich jedoch kaum um diese Verbindung handeln, da der SmP. des p-Azochinolins von Knüppel[1]) zu 248° angegeben ist und meine Verbindung für eine Azoverbindung auffallend wenig Farbe besessen hätte.

Ich unternahm daher einen Versuch, durch eine Reduktion einen Anhaltspunkt für die Natur des Körpers zu gewinnen. 0,5 g Substanz wurden in 20 ccm heißer konzentrierter Salzsäure gelöst und langsam zu einer Lösung von 1,5 g Zinnchlorür gegeben. Dabei schied sich sofort reichlich ein blaugrüner Niederschlag ab. Es wurde noch ¾ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, dann zwei Stunden stehen gelassen und abfiltriert. Aus dem Filtrat konnte nichts isoliert werden. Der blaugrüne Niederschlag war in den organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, sehr schwer löslich in Eisessig, verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure; beim Erhitzen auf Porzellan hinterließ er einen bedeutenden Rückstand von Zinnoxyd. Um aus der offenbar vorliegenden Zinnverbindung den Körper abzuscheiden, wurde in die wässrige Suspension Schwefelwasserstoff eingeleitet. Da aber weder in der Kälte noch in der Wärme irgendeine Veränderung zu bemerken war, gab ich eine weitere Untersuchung dieses Körpers auf.

Damit kehre ich zum Hauptversuch zurück. Nachdem sich durch das wiederholte Einengen des Zinkstaubfiltrates nach langem Stehen kein fester Körper mehr ausgeschieden hatte, wurde der Rückstand, eine dunkel gefärbte, schwerflüssige, unscheinbare Masse mit überschüssiger verdünnter Salzsäure versetzt, die so erhaltene dunkel-blutrote Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, wieder in einer größeren Menge verdünnter Salzsäure gelöst und dies zweitemal nicht ganz abgedampft. Nach zwei Tage langem Stehen hatte sich in reichlicher Menge eine kakaobraune Substanz abgeschieden, die abfiltriert wurde. Sie war spielend leicht löslich in 96 %igem Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether, absolutem Alkohol, Methylalkohol und Eisessig. Schon der auffallende Löslichkeits-

[1]) Anm. 310 S. 76.

unterschied in gewöhnlichem und absolutem Alkohol deutete auf das Vorliegen eines Salzes hin. Wegen seiner äußerst leichten Löslichkeit wollte ein Umkristallisieren aus Wasser oder gewöhnlichem Alkohol nicht gelingen. Schließlich führte folgende Methode zum Ziel: das Produkt wurde in warmem absoluten Alkohol suspendiert und vorsichtig nur so viel Tropfen Wasser zugegeben als zur Lösung nötig waren; nach dem Erkalten wurde bis zur schwachen Trübung mit Aether versetzt und stehen gelassen. Es kristallisierten bronzefarbene Nadeln aus, die nunmehr leicht aus heißem Alkohol umkristallisierbar waren und so gewonnen den SmP. 193° besaßen. In Wasser lösen sich dieselben mit intensiv pikrinsäuregelber Farbe auf; die wässrige Lösung gibt mit Silbernitrat einen käsigen Niederschlag, der in Ammoniak leicht löslich ist. Versetzt man die wässrige Lösung mit Ammoniak, so fallen feine Oeltröpfchen aus, die nach einiger Zeit kristallinisch erstarren. All diese Eigenschaften stimmten mit denen des von La Coste[1]) beschriebenen 2-fach chlorwasserstoffsauren Salzes des para-Amidochinolins überein. Um aus dem Salz die Base zu erhalten, wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und dann ausgeäthert; nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein dunkel gefärbtes Oel, welches beim Reiben mit einem Glasstab erstarrte. Aus Benzol-Ligroïn kristallisierte der so gewonnene Körper in Form fast farbloser Blättchen vom SmP. 115°. Dieser Schmelzpunkt stimmte befriedigend mit dem des von La Coste angegebenen SmP. des para-Amidochinolins (114°) überein; ferner war die Kristallform die gleiche und ebenso trat durch Spuren von Säuredämpfen Gelbfärbung ein. Zur endgültigen Identifizierung stellte ich noch die Benzoylverbindung her:

0,5 g Substanz wurde in über Natrium destilliertem Aether gelöst, hiezu 1 g gelöstes Aetznatron gefügt, dann tropfenweise und unter Umschütteln 2 g Benzoylchlorid zugegeben; dabei schied sich ein gelbbraunes Oel ab, welches beim Reiben mit einem Glasstab kristallinisch erstarrte. Nach dem Verschwinden des Benzoylchlorid-Geruches wurde die ausgeschiedene feste Substanz direkt abgesaugt und nach dem Waschen mit Wasser aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Nach abermaligem Umkristallisieren lag ein Körper vor, der alle Eigenschaften des ebenfalls von La Coste beschriebenen Benzoyl-para-Amidochinolins zeigte: SmP. 169°, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in derben, gelblich-weißen Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser, sehr schwer in Aether.

0,1837 g Substanz lieferten bei 20° und 714 mm 19,7 ccm N.

[1]) Ber. 16 S 670 [1883].

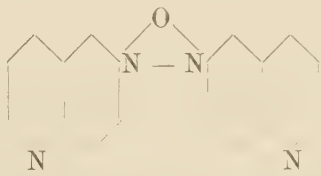
Gefunden	Berechnet für $N \cdot C_9 H_6 \cdot NH \mid CO \cdot C_6 H_5$
$N = 11{,}45\,\%$	$N = 11{,}28\,\%$

Ein weiterer Körper wurde nicht mehr isoliert; die Möglichkeit hiefür ist jedoch vorhanden, da die Summe der isolierten Einzelprodukte 15 g für 20 g Ausgangsmaterial ergibt. Bei der Langwierigkeit des Verfahrens hat man allerdings mit größeren Verlusten zu rechnen.

Faßt man das Resultat des ganzen Versuches zusammen, so ergibt sich als Hauptprodukt der Reduktion des para-Nitrochinolins mit Zinkstaub das Amidochinolin (6—7 g), hinter dem jedoch die Bildung von Azoxychinolin (5—6 g) nicht viel zurücksteht. In geringerer Menge tritt dann ein schwacher basischer Körper (2 g) auf, der sich allem Anschein nach im Verlauf des Versuches erst bildet. Zwei weitere Körper, die nur in untergeordneter Menge auftraten (0,5 g), wurden nur bei einem Versuch beobachtet.

Nachfolgend mag noch einiges über die Eigenschaften jener Verbindung angegeben werden, die wohl als Azoxychinolin aufgeführt werden darf, da Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Art der Entstehung auf diese Verbindung hinweisen und als weiteres Argument noch hinzutritt, daß sie später beim Operieren mit p-Chinolylhydroxylamin auftrat (siehe S. 46).

para-Azoxychinolin.



Diese noch nicht beschriebene Verbindung bildet sich bei der Reduktion von p-Nitrochinolin mit Zinkstaub nach Wohl. Vollständig rein ist sie von goldgelber Farbe. Aus Alkohol kristallisiert sie in langen, mitunter zu radialen Büscheln vereinigten Nadeln bis Prismen vom SmP. 207 °. Sie ist in Alkohohl, Azeton, Essigäther und Methylalkohol nicht besonders leicht löslich, etwas leichter in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroïn, Petroläther und Aether, fast unlöslich in Wasser. Spielend leicht löst sich Azoxychinolin als Base in Mineralsäuren und Essigsäure auf. Gegen chemische Agentien ist es widerstandsfähiger wie Azoxybenzol. Bei einem Versuch, es mit Zinkstaub und alkoholischem Kali zur Hydrazoverbindung zu reduzieren, blieb es

nahezu unverändert; erst Zinkstaub und Essigsäure greifen es an; dabei entsteht allem Anschein nach Azochinolin (SmP. 248°), denn der nach der Reduktion durch Natronlauge frei gemachte und aus Alkohol umkristallisierte Körper war stark rötlich gefärbt (Azochinolin selbst ist auch nur gelbrot) und besaß den SmP. 249°.

Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure bleibt Azoxychinolin nahezu unverändert, während Azoxybenzol sich dabei bekanntlich in Oxyazobenzol umlagert[1]). Vier erbsengroße Stücke Azoxychinolin wurden mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure im siedenden Wasserbad erwärmt und über Nacht stehen gelassen; dann wurde mit der 5fachen Menge Wassers verdünnt und nach dem Erkalten mit Sodalösung vorsichtig neutralisiert; an der Neutralitätsgrenze fällt zuerst ein gelber Körper aus, der sich jedoch beim weiteren Zugeben von Soda an der Einfallstelle grün färbt; nach dem Neutralisieren ist der ganze Inhalt des Kolbens von einer blaugrünen Masse erfüllt; wird dieselbe jedoch abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert, so wird sofort wieder reines Azoxychinolin in der ungefähr angewandten Menge erhalten.

Die Reduktion mit amalgamiertem Aluminium nach W. Wislicenus.[2])

Unter sogenanntem „aktiviertem" Aluminium versteht Wislicenus ein Metallpaar aus Aluminium und Quecksilber, dessen praktischer Wert vor allem darin besteht, daß es naszenten Wasserstoff liefern kann, ohne eine Alkalität oder Azidität der Reaktionsflüssigkeit zu bedingen. Diese Eigenschaft schien mir zur Herstellung von Hydroxylaminderivaten, die man sich als gegen chemische Einflüsse empfindlich vorstellen musste, jedenfalls von großem Vorteil zu sein.

Die Aktivierung des Aluminiums geschieht am besten auf folgende einfache Weise:

Mit Aether ausgekochter, d. h. von fettigen Bestandteilen befreiter Aluminiumgries wird mit 10 %iger Natronlauge angeätzt bis die Wasserstoffentwicklung heftig zu werden beginnt. Die Natronlauge wird dann dreimal durch einen aufwirbelnden Wasserstrahl weggespült und zu dem noch mit Wasser bedeckten Aluminium eine kleine Menge ca. 1 %iger Sublimatlösung gegeben, die man nur wenige Sekunden auf das Aluminium wirken läßt. Dann wird wieder mit Wasser ausgewaschen, um die Sublimatlösung mit dem entstandenen schwarzen Schlamm wegzuspülen. Die ganze Operation wird eventuell wiederholt, der nun aktive

[1]) Wallach-Belli Ber. 13 S. 525; Wallach-Kiepenhauer Ber. 14 S. 2617.

[2]) J. pr. Ch. 54 S. 18 [1896].

Aluminiumgries mit Alkohol und Aether gewaschen und so zur Reduktion verwendet. Die geringe Menge des mit dem Aluminium legierten Quecksilbers veranlaßt das Aluminium katalytisch zu der Reaktion: $Al + 3HOH = Al(OH)_3 + 3H$

Durch Einwirkung von solchem aktivierten Aluminium auf Nitrobenzol unter bestimmten Versuchsbedingungen erhält Wislicenus β-Phenylhydroxylamin in einer Ausbeute von 85—90 %. Diese Versuchsbedingungen sind im nachfolgenden kurz zusammengestellt:

Nitrobenzol wird in der mindestens 10 fachen Menge Aethers gelöst, dazu (dem Gewicht nach etwas weniger wie Nitrobenzol) frisch bereitetes Al (Hg)[1]) und ebensoviel Wasser, jedoch in drei Portionen, zugefügt. Der Kolben, in dem die Reaktion ausgeführt wird, sei geräumig, mit Rückflußkühler versehen, und werde, wenn nötig, von außen mit Eis gekühlt. Die Temperatur des „siedenden (nicht schäumenden)" Aethers ist die beste. Dauer der Reaktion für 20 g Nitrobenzol 5 bis höchstens 10 Minuten. Die vom Aluminiumhydroxyd abgesaugte Flüssigkeit, zugleich durch überschüssiges Al (Hg) entwässert, hinterläßt nach dem Abdestillieren des Aethers das Phenylhydroxylamin als kaum gefärbtes Oel, welches in bekannter Weise weiterbehandelt wird.

Durch Versuche mit Nitrobenzol arbeitete ich mich erst in das Verfahren ein, ehe ich es auf das Nitrochinolin anwandte. Ich kam jedoch über eine Ausbeute von 33 % nicht hinaus, ebenso wie zwei andere Herren des Laboratoriums, die den Versuch gleichfalls nach verschiedenen Richtungen ausprobierten.

a) Reduktion des o-Nitrochinolins mit Al (Hg).

Drei angestellte Versuche ergaben im wesentlichen dasselbe Resultat. Ich löste 10 g o-Nitrochinolin in der erforderlichen Menge Aethers auf und gab 8—9 g Al (Hg) zu; die ziemlich träge verlaufende Reaktion wurde ohne nennenswerte Kühlung 8—9 Minuten im Gang gelassen und nach dem Abfiltrieren des Aluminiums der Aether bei 40° vollständig abdestilliert. Der Rückstand, ein dunkles Oel, wurde durch Stehenlassen im Eis und Reiben mit einem Glasstab zum Erstarren gebracht. Durch Umkristallisieren desselben aus Benzol-Petroläther oder aus Methylalkohol wurde ein Körper erhalten, der innerhalb der Grenzen 88—90° unter Zersetzungserscheinungen (Rotfärbung bis Dunkelfärbung) herunterschmolz. Die äthylalkoholische Lösung desselben reduzierte ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

[1]) Im folgenden abgekürzte Schreibweise für „amalgamiertes Aluminium".

Meine Vermutung, daß, mit Rücksicht auf den in der Nähe liegenden SmP. des o-Nitrochinolins (89°), das Produkt gleichwohl in der Hauptsache unverändertes Ausgangsmaterial sei, bestätigte eine Analyse:

0,1512 g Substanz lieferten bei 20° und 716 mm 23,1 ccm N.

Gefunden	Berechnet für $N \cdot C_9 H_6 \cdot NO_2$
N = 16,37 %	N = 16,09 %

Die an und für sich befremdende Tatsache, daß ein Körper reduzierende Eigenschaft besitzt, die mit seiner wahren Natur nichts zu tun hatte, und trotzdem die ihm zukommenden Analysenzahlen ergibt, hat bereits ein Analagon in dem bei der Reduktion der ana-Verbindung mit Zinkstaub gewonnenen Körper vom SmP. 108°.

Demnach muß die Fähigkeit zu solcher Reduktion schon durch die Beimengung minimaler, durch die Analyse nicht mehr nachweisbarer Mengen reduzierender Substanz bedingt sein.

b) Reduktion des ana-Nitrochinolins mit Al (Hg).

Anfangs führte ich wie bisher die Reduktion in ätherischer Lösung aus und erhielt nach dem Abdestillieren des Aethers einen roten schmierigen Rückstand, der bei der Behandlung mit Methylalkohol in einen sich lösenden Anteil und einen unlöslichen festen, wenn auch nicht kristallisierten Körper zerlegt wurde. Daher wendete ich bei meinen folgenden Versuchen Methylalkohol als Lösungsmittel an in der Hoffnung, der Körper werde sich nach dem teilweisen Abdestillieren des Lösungsmittels nun in kristallisiertem Zustand abscheiden.

10 g ana-Nitrochinolin wurden in 180 ccm Methylalkohol gelöst und 9 g Al(Hg) eingetragen. Durch die alsbald einsetzende Reaktion gerät der Methylalkohol in schäumendes Aufsieden; es darf jedoch daraufhin nicht zu stark abgekühlt werden, weil die Reaktion sonst ganz aufhört. Die Dauer der Einwirkung betrug 8 Minuten. Der Al-Rückstand wurde sofort abfiltriert und mit fast so viel Methylalkohol ausgewaschen wie zur Reaktion verwendet war; erst dann kann er als fast frei von organischer Substanz angesehen werden. Darauf wurde mit Zuhilfenahme des Vakuums die Lösung bis auf etwa 1/5 abdestilliert, das beim Stehenlassen Ausgeschiedene abfiltriert, wieder eingeengt und abermals das Ausgeschiedene abfiltriert. Die so in einer Menge von 1g gewonnene Substanz war ein bräunliches amorphes Pulver, das trotz aller möglichen Versuche nicht in kristallisiertem Zu-

stand erhalten werden konnte. Es wurde daher ohne weiteres, lediglich nach Prüfung auf Gewichtskonstanz, der Stickstoffgehalt bestimmt.

0,1025 g Substanz lieferten bei 19° und 734 mm 16,95 ccm N.

Gefunden 18,26 % N.

Eine weitere Analyse ergab 18,39 % N.

Das Filtrat wurde, nachdem es beim Stehen nichts mehr abschied, im Vakuum vollständig abgedampft, der Rückstand mit Methylalkohol versetzt und der dabei zurückbleibende Körper abfiltriert. Diese Operation wurde solange wiederholt, als nach dem vollständigen Abdampfen beim Versetzen mit Methylalkohol ein fester Körper ungelöst blieb.

Der so gewonnene Körper hatte mit dem vorher erhaltenen die schwere Kristallisierbarkeit, Löslichkeit und einen hohen Zersetzungspunkt gemein. Er war äußerst schwer bis unlöslich in Methyl- und Aethylalkohol, Essigäther, Benzol, Chloroform, Ligroïn, Petroläther, Aether und Wasser, löslich in Pyridin und Azeton, ferner in Essigsäure und Mineralsäuren. Zum Kristallisieren konnte er auf keine Weise gebracht werden, auch nicht in Form von Salzen oder Doppelverbindungen, von denen die mit Pikrinsäure bzw. Quecksilber- und Zinnsalzen schwer lösliche Niederschläge darstellen. Um ihn für die Analyse einigermaßen rein zu erhalten, wurde er in 50 %iger Essigsäure gelöst und aus der filtrierten Lösung mit Soda abgeschieden; so gewonnen, hinterließ der Körper beim Verbrennen einen nicht weiter zu beachtenden anorganischen Rückstand, der übrigens keine Spur Natrium (von der Soda herrührend) enthielt. Nach Prüfung auf Gewichtskonstanz wurde er verbrannt.

I. 0,1398 g Substanz ergaben 0,3657 g CO_2 und 0,0591 g H_2O
II. 0,1194 g Substanz lieferten bei 23° und 728 mm 18,8 ccm N.

Gefunden

C = 71,34 % H = 4.72 % N = 16,89 %

Eine andere Verbrennung ergab:

71,8 % C; 4,78 % H; 16,82 % N. —

Ein Körper dieser Zusammensetzung ist unter den zu erwartenden Reduktionsprodukten des Nitrochinolins nicht vorhanden. Da übrigens nach der beschriebenen Art der „Reingewinnung" auch die Verunreinigungen des Körpers, soweit sie Chinolinbasen waren, wieder mitabgeschieden wurden, darf diesen Zahlen kein zu großer Wert beigelegt werden. Nach dem Ergebnis der Stickstoffbestimmung scheint aber dieser Körper von den zuerst erhaltenen verschieden zu sein. Die Art und Weise seiner Ge-

wimmung deutet übrigens fast darauf hin, daß er sich jeweils beim Abdestillieren des Lösungsmittels erst bildet.

Nachdem sich bei dem auf obige Weise vollzogenen Abdampfen, Wiederaufnehmen und Wiederabdampfen kein fester Körper mehr abschied, wurde die methylalkoholische Lösung mit der 2—3 fachen Menge Wasser versetzt und stehen gelassen. Die dabei abgeschiedene Substanz wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und dann am Rückflußkühler wiederholt mit Aether extrahiert; dabei blieb als äther-unlöslich wieder eine größere Menge (2 g) einer schwer löslichen Substanz von hohem SmP. zurück; inwieweit dieselbe mit der vorher gewonnenen identisch ist, wurde nicht untersucht.

Der Aetherauszug schied 2,5 g einer gelblichen Substanz aus, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroïn in weißen seideglänzenden Nadeln ausfiel und den SmP. 72° besaß. Es handelt sich also um größere Mengen unverändert gebliebenen ana-Nitrochinolins.

Das wässerig-methylalkoholische Filtrat wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformlösung zum Teil abdestilliert und mit Ligroïn versetzt. Die zuerst ausfallenden Kristalle, gelbe kurze Prismen, wurden von der Lösung getrennt, ehe die Abscheidung einer anderen Art von Kristallen in größerem Umfange erfolgte. Die zuerst ausfallenden Kristalle hatten den SmP. 111°, also den des ana-Amidochinolins. Zur weiteren Identifizierung wurde die Benzoylverbindung hergestellt, die wie früher den SmP. 195° besaß. Die nach der Abscheidung des Amidochinolins aus der Chloroform-Ligroïnlösung sich ausscheidenden Kristalle waren wieder ana-Nitrochinolin in einer Menge von fast 2 g.

Demnach ergibt sich als Gesamtresultat der Reduktion des ana-Nitrochinolins mit Al Hg in methylalkoholischer Lösung: nahezu die Hälfte des Ausgangsmaterials blieb unverändert; dem entspricht in ungefähr gleicher Menge die Bildung von schwerlöslichen hochschmelzenden Produkten, über deren chemische Natur nichts näheres angegeben werden kann; in kleineren Mengen (0,5 g) trat Amidochinolin auf.

c) Reduktion des para-Nitrochinolins mit Al (Hg).

Sie wurde ebenso ausgeführt wie die der ana-Verbindung und verlief im allgemeinen so wie die Reduktion der para-Verbindung mit Zinkstaub. Es wurde Azoxychinolin erhalten und jener schwerlösliche Körper von hohem Schmelzpunkt, der aus Eisessig in Nadeln ausfällt. Auch Amidochinolin wurde nachgewiesen, doch wurde die Menge nicht bestimmt.

Die Reduktion mit Schwefelammonium bei 0°.

Zinin [1]) reduziert aromatische Nitroverbindungen mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung zu Aminen dadurch, daß er das Schwefelammonium einen Tag lang in der Kälte einwirken läßt, zuletzt aber das Reaktionsgemisch eine Zeitlang kocht. Willstätter und Kubli [2]) fanden, daß, wenn dieser Prozeß nach der Kälteeinwirkung unterbrochen wird, die Nitroverbindung fast quantitativ in das β-Hydroxylaminderivat verwandelt ist.

Nach ihrer Methode wird zur Darstellung des β-Phenylhydroxylamins in eine Lösung von 20 g Nitrobenzol in 120 ccm absoluten Alkohols unter Kühlung mit Eis zuerst Ammoniak bis zur Sättigung, dann in kräftigem Strom Schwefelwasserstoff so lange eingeleitet, bis ein Brei von Ammoniumsulfhydrat-Kristallen den ganzen Kolben erfüllt; darauf läßt man über Nacht in der Kälte stehen. Zur Isolierung des Reduktionsproduktes wird das Reaktionsgemisch mit 200 ccm Aether versetzt, wodurch das gelöste Schwefelammonium zum größten Teile gefällt wird; das gelbe Polysulfid wird dann abgesaugt und mit Aether zur Entfernung des zurückgehaltenen Hydroxylamins wiederholt ausgewaschen. Die erhaltene alkoholisch-ätherische Lösung wird durch mehrmaliges Waschen mit wenig Wasser vom Rest des Schwefelammoniums befreit und dann abdestilliert, gegen Ende im Vakuum. Der krisallisierte Rückstand wird mit Benzol angerieben, abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Man erhält das Rohprodukt rein weiß und vollständig frei von Schwefel. SmP. 82°. Ausbeute 70—83 % der Theorie.

Etwas anders gestaltet sich die Gewinnung des α-Naphtylhydroxylamins. 20 g α-Nitronaphtalin werden in 500 ccm 96 %igen Alkohols gelöst und die Reduktion so durchgeführt wie beim Nitrobenzol. Nach eintägigem Stehen ist die Reduktion zum Hydroxylamin so gut wie quantitativ. Zur Isolierung braucht man das Reaktionsgemisch nur in 1200 ccm kaltes Wasser oder Kochsalzlösung auszugießen, dann fällt das Hydroxylamin gleich rein in farblosen Blättchen aus, die auf der Nutsche abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen werden.

Nach der Methode von Willstätter und Kubli gelang es mir endlich, die noch nicht dargestellten Hydroxylaminkörper des Chinolins zu erhalten. Zuerst arbeitete ich nach der für das Nitrobenzol angegebenen Vorschrift und suchte das Reaktionsprodukt auf die dort angegebene Art zu isolieren, stieß aber dabei anfangs auf allerhand Schwierigkeiten. Erst als ich, dem Gedanken an die konstitutionelle Analogie zwischen Naphtalin und

[1]) J. pr. Ch. 27. S. 140 [1842].
[2]) Ber. 41 S. 1936 [1908].

Chinolin Rechnung tragend, das für die Gewinnung des Naphtylhydroxylamins eingeschlagene Verfahren auf das Nitrochinolin anwandte, gelang mir mit Leichtigkeit die Darstellung des ana-, o- und p-Chinolylhydroxylamins. Um dieselben als solche zu charakterisieren, wurde die für Hydroxylamine typische Reaktion der Umlagerung in Amido-oxy-verbindungen unter dem Einfluß starker Schwefelsäure gewählt und bei der ana- und o-Verbindung mit Erfolg durchgeführt. Die Amido-oxy-verbindungen konnten ihrerseits wieder durch Herstellung der Benzoylverbindungen als solche identifiziert werden. Für das para-Hydroxylamin, bei dem die Umlagerung infolge bereits besetzter para-Stellung einen invornherein nicht bestimmbaren Verlauf nehmen konnte, war mir die vollständige Durchführung eines ähnlichen Verfahrens wegen Zeitmangels leider nicht mehr möglich. Ich mußte es mir daher genügen lassen, durch Ueberführung des Hydroxylamins in eine Benzoyl- und eine Benzylidenverbindung einen über das Nächstliegende hinausgehenden Nachweis der Natur der Verbindung erbracht zu haben.

a) Herstellung des ana-Chinolylhydroxylamins.

Anfangs führte ich die Reduktion des ana-Nitrochinolins nach der für das Phenylhydroxylamin gegebenen Vorschrift durch. Nach dem vollständigen Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei 40° wurde ein roter Rückstand von Harzkonsistenz erhalten, aus dem durch wiederholtes Ausziehen mit Benzol und langwieriges Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther ein Körper vom SmP. 108° in kleineren Mengen isoliert werden konnte. Derselbe erwies sich als identisch mit dem bei der Reduktion der ana-Verbindung mit Zinkstaub erhaltenen Körper vom SmP. 108°; durch Umkristallisieren aus ätherhaltigem Wasser konnte sein SmP. auf den des Amidochinolins (111°) erhöht werden.

Bei den folgenden Versuchen habe ich in der Absicht, direkt aus dem Lösungsmittel eine Kristallabscheidung zu bewirken, nicht ganz, sondern auf etwa $^1/_3$ abdestilliert und beim Stehenlassen eine gelbe Kristallmasse erhalten, die offenbar zum größten Teil aus dem gewünschten Hydroxylamin bestand. Die praktische Ausführung gestaltete sich folgendermaßen:

10 g ana-Nitrochinolin wurden in 100 ccm absoluten Alkohols gelöst und unter Kühlung mit Eis $^3/_4$ Stunden trockenes Ammoniak, dann 3 Stunden lang mit Chlorkalzium getrockneter Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht in Eiswasser stehen gelassen, dann mit 200 ccm Aether versetzt, das Ammoniumsulfhydrat abgesaugt und mit Aether gewaschen. Das Filtrat muß mit soviel Aether versetzt werden, daß bei

dem nun folgenden Waschen desselben mit Wasser (6 mal mit je 20 ccm) eine Trennung der Schichten eintritt. Die alkoholisch-ätherische Lösung wird dann im Vakuum bei 40° auf 1/3 abdestilliert. Nach dem Erkalten hatte sich ein dicker, gelber Kristallbrei abgeschieden; derselbe wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol ausgewaschen. Das so erhaltene Produkt schmolz bei 117° unter Aufsteigen und Rotfärbung; es reduzierte ammoniakalische Silberlösung kräftig schon in der Kälte; in Alkohol war es leicht, in Aether schwer, in Benzol sehr schwer löslich. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol-Petroläther lag sein Zersetzungspunkt bei 130°. Ein Teil wurde auch aus einem Gemisch von Alkohol und der doppelten Menge Essigäther umkristallisiert; das dadurch erhaltene Produkt hatte sich jedoch nach einigen Tagen ganz rot gefärbt. Essigäther läßt sich also nicht als Lösungsmittel verwenden ohne die Gefahr, das Hydroxylamin dabei zu verändern. — Analysiert wurde das Rohprodukt.

I. 0,1648 g Substanz ergaben 0,4088 g CO_2 und 0,0819 g H_2O
II. 0,0854 g „ „ 0,2120 g CO_2 „ 0,0431 g H_2O
III. 0,1606 g „ lieferten bei 20° u. 727 mm 26,00 ccm N
IV. 0,0695 g „ „ „ 20° u. 727 mm 11,2 ccm N

	Gefunden				Berechnet für $N \cdot C_9 H_6 \cdot NHOH$
	I.	II.	III.	IV.	
C	67,65;	67,70	—	—	C = 67,50 %
H	5,55;	5,64	—	—	H = 5,03 %
N	—	—	17,16	17,55	N = 17,50 %

Im Filtrat wurde wieder der bereits mehrfach erwähnte Körper vom SmP. 108° vorgefunden.

Viel einfacher und leichter gestaltet sich die Gewinnung des Hydroxylamins nach folgendem Verfahren:

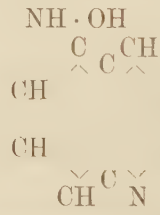
20 g ana-Nitrochinolin werden, am besten in einem Rundkolben, in 500 ccm 96%igen Alkohols gelöst und der Kolben vollständig in Eis eingebettet, so jedoch, daß der untere Teil desselben womöglich in Eiswasser eintaucht. In die Lösung wird 3/4 Stunden trockenes Ammoniak, dann solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis ein Brei von Ammoniumsulfhydrat-Kristallen den ganzen Kolben erfüllt, was nach 3—4 Stunden der Fall ist. Das Reaktionsgemisch läßt man an 24 Stunden in Eiswasser stehen und gießt dann den ganzen Kolbeninhalt in 1200 ccm Wasser aus; so erhält man eine dunkelrote klare Lösung, aus der sich nach weiterem 24 stündigem Stehen in Eiswasser fast alle organische Substanz in Form gelber Kristalle ausgeschieden hat. Dieselbe wird abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen; aus dem Filtrat

konnte der gelöst gebliebene Rest des Hydroxylamins weder durch Aussalzen mit Kochsalz noch durch Ausschütteln mit einem Lösungsmittel in unveränderter Form gewonnen werden. Das erhaltene Rohprodukt besitzt schwefelgelbe Farbe, ist jedoch vollständig schwefelfrei; hiebei ist zu beachten, daß dies nur dann der Fall ist, wenn nach dem Ausgießen des Reaktionsgemisches in Wasser die Lösung vollständig klar war; wenn sich während der Reduktion nicht genügend Sulfhydrat abschied, löste sich das Reaktionsgemisch auch nicht absolut klar in Wasser auf; dann war Schwefel meist im Rohprodukt ohne weiteres nachzuweisen. Auf jeden Fall wird man, wenn es darauf ankommt, gut tun, durch Erhitzen mit Natrium und Anstellen der Bleireaktion — (sie erlaubt zugleich ein Urteil über die Menge) — auf Schwefel zu prüfen. — Zur Analyse wurde das schwefelfreie Rohprodukt verwendet.

I. 0,3042 g Substanz ergaben 0,7503 g CO_2 und 0,1488 g H_2O
II. 0,2424 g „ „ 0,5998 g CO_2 „ 0,1177 g H_2O
III. 0,2752 g „ lieferten bei 19° und 721 mm 44,5 ccm N
IV. 0,2312 g „ „ „ 20° und 716 mm 37,6 ccm N

	Gefunden				Berechnet für $N \cdot C_9 H_6 \cdot NH \cdot OH$
	I.	II.	III.	IV.	
C	67,27	67,48	—	—	C = 67,5 %
H	5,47	5,43	—	—	H = 5,03 %
N	—	—	17,53	17,42	N = 17,50 %

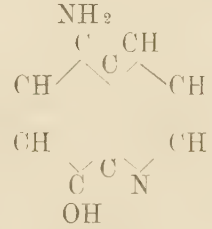
ana-Chinolylhydroxylamin



kristallisiert aus Alkohol in schwefelgelben Tafeln bis Prismen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Azeton, schwer in Chloroform, sehr schwer in Benzol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn und Petroläther. In Wasser ist es nicht unbeträchtlich löslich, weshalb bei seiner Gewinnung auf oben beschriebene Weise im Filtrat ein Teil verloren geht (Ausbeute ca. 50 %). Aeußerst leicht löst es sich in Mineralsäuren auf. Die alkoholische Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung kräftig schon in der Kälte. Bei 135° zersetzt es sich unter Aufsteigen und Rotwerden. Wird es längere Zeit auf 100° erhitzt, so treten ebenfalls bedeutendere

Zersetzungserscheinungen auf. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es an der Luft ziemlich beständig; im Exsikkator hielt es sich über einen Monat nahezu unverändert. Gegen Spuren von Säuredämpfen ist es empfindlich (Rotfärbung!). Ebenso wie das Phenylhydroxylamin wirkt es physiologisch auf die Haut; ein längeres Arbeiten mit warmen alkoholischen Lösungen verursachte eine heftig juckende Entzündung. Geringe Mengen fester Substanz, in Staubfeinheit eingeatmet, reizen die Schleimhäute außerordentlich. Daher ist beim Arbeiten mit der Substanz Vorsicht geboten. — Von den chemischen Eigenschaften ist vor allem die Umlagerung in eine Amidooxyverbindung unter dem Einfluß starker Schwefelsäure wichtig. Sie wurde als Hauptbeweis für das Vorliegen eines Hydroxylamins ausgeführt; im folgenden wird sie beschrieben.

Umlagerung des ana-Chinolylhydroxylamins in ana-Amido-ortho-oxychinolin:



Einen Anhaltspunkt für die praktische Ausführung dieser Umlagerung gab mir das Verfahren Bambergers bei der Umlagerung von Phenylhydroxylamin in p-Amidophenol.[1]) Danach werden 0,5 g Phenylhydroxylamin portionenweise und unter Kühlung in ein Gemisch von 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 15 g Eis eingetragen; nachdem noch 100 ccm Wasser hinzugefügt sind, wird einige Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten wird nach einem hier nicht näher zu beschreibenden Verfahren das p-Amidophenol frei gemacht. Dieses Verfahren war für mich wegen der leichten Zersetzlichkeit des 5-Amido-8-oxychinolins nicht brauchbar. Ich suchte deshalb nach einer andern Methode und fand diesbezüglich sehr wertvolle Angaben in einer Arbeit Gattermanns[2]) über die Elektroreduktion aromatischer Nitrokörper. In derselben wird auch die des ana-Nitrochinolins beschrieben, welche als Reduktionsprodukt das 5-Amido-8-oxychinolin liefert. Nachdem nun das von mir bei der Umlagerung zu erwartende Produkt dasselbe war und die Isolierung ebenfalls aus einer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zu geschehen hatte, konnte ich direkt das von Gattermann eingeschlagene Verfahren anwenden und den gebildeten Körper

[1]) Ber. 27 S. 1552 [1894].
[2]) Ber. 27 S. 1927 [1894].

zunächst als Sulfat isolieren. Mit kleinen Abweichungen sowohl von Bambergers als von Gattermanns Verfahren schlug ich also zur Umlagerung des ana-Chinolylhydroxylamins folgenden Weg ein:

Das Hydroxylamin (1,2 g) trägt man in einer Schale, die von außen mit Eis gekühlt wird, unter fortwährendem Digerieren mit einem Glasstab portionenweise in möglichst wenig konzentrierte Schwefelsäure (2 ccm) ein. Ein dabei eventuell nicht in Lösung gehendes Produkt kann elementarer Schwefel sein, der dem Rohprodukt manchmal beigemischt ist (s. S. 34); man filtriert ihn nach entsprechender Verdünnung der Schwefelsäure später ab. Nach dem Eintragen der letzten Portion Hydroxylamin läßt man 1/4 Stunde stehen, gibt 3—4 erbsengroße Stücke Eis hinzu und versetzt dann mit überschüssigem Alkohol, in dem das 5-Amino-8-oxychinolin-Sulfat schwer löslich ist. Nach längerem Stehen haben sich Kristalle ausgeschieden, die abfiltriert werden. Eine weitere Ausfällung des Sulfates kann nun im Filtrat durch Zufügen von Aether bewirkt werden, in dem es noch schwerer löslich wie in Alkohol ist. Auf die angewendete Art erhielt ich eine bessere Ausbeute wie nach dem Verfahren von Gattermann[1]), der die Abscheidung des Sulfates nur durch Stehenlassen der Schwefelsäure-Lösung bewirkt. Während aber Gattermann ein Produkt mit 2 mol Kristallwasser erhielt, zeigte das meine infolge der abweichenden Isolierung einen geringeren Wassergehalt, mit dessen genauer Ermittlung ich mich nicht weiter befaßt habe. — Eine Schwefelsäurebestimmung des bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Sulfates (durch Auflösen in salzsäurehaltigem Wasser und Fällen mit Chlorbaryumlösung in der Siedehitze) ergab bei Anwendung von 0,8515 g Sulfat 0,7834 g $BaSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $\left[N \cdot C_9H_5 \cdot <\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}\right] \cdot H_2SO_4$
$SO_4 = 37{,}8\,\%$	$SO_4 = 37{,}2\,\%$

Es stimmt also der SO_4-Gehalt befriedigend mit dem eines Amidooxychinolinsulfates überein.

5-Amino-8-oxychinolin-Sulfat[2])

kristallisiert aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser in gelblichweißen, kleinen Nadeln bis Prismen. Beim Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel vermeide man ein Erhitzen über 50—60°, da das Produkt dadurch angegriffen zu werden scheint; es fällt nämlich dann bräunlich bis rot aus und kann

[1]) Ber. 27 S. 1939 [1894]; Frdl. IV, 57.

[2]) O. Fischer, Ber. 17 S. 1643 [1884]; Kostanecki, Ber. 24 S. 155 1891]; Gattermann, Ber. 27 S. 1939 [1894].

auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht mehr gelb bis weiß erhalten werden. Das wasserfreie Sulfat zersetzt sich bei 247 °.

Die dem Sulfat entsprechende Base, das 5-Amino-8-oxychinolin, ist, wie bereits erwähnt, ziemlich leicht zersetzlich; so genügt bereits schwaches Erwärmen mit Wasser oder Alkohol, um Zersetzungen herbeizuführen.[1]) Daher habe ich auf die Freimachung der Base verzichtet und gleich ein beständiges Derivat derselben, das Dibenzoat,[2]) hergestellt, das direkt aus dem Sulfat durch Behandlung desselben mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhalten werden kann.

0,3 g 5-Amino-8-oxychinolin-Sulfat werden bei 60 ° in Wasser gelöst, dann zuerst das 3—4 fache der zur Dibenzoatbildung nötigen Menge Benzoylchlorid und hierauf tropfenweise und unter Umschütteln die berechnete Menge Natronlauge zugegeben. (Die Berechnung muß sich natürlich auch auf die Zersetzung des Sulfats beziehen). Sobald die Base frei gemacht ist, scheiden sich beim weiteren Zugeben von Natronlauge braune Flocken ab, die sich durch das fortwährende Umschütteln zu größeren Klumpen zusammenballen. Das Reaktionsgemisch wird nun bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruchs stehen gelassen, dann werden die ausgefallenen Massen einfach abfiltriert. Man achte jedoch genau darauf, daß die Lösung zuletzt noch alkalisch reagiert, sonst besteht das Abfiltrierte größten Teils aus Benzoësäure. — Das abfiltrierte Produkt wird direkt aus warmem Alkohol umkristallisiert. Es besitzt dann den von Gattermann angegebenen SmP. 205 ° des Dibenzoates.

5-Amino-8-oxychinolin-Dibenzoat

kristallisiert aus Alkohol in weißgrauen flachen Prismen vom SmP. 205 °. Es löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Chloroform und verdünntem Alkohol, sehr schwer in Benzol und ist fast unlöslich in Ligroïn, Petroläther, Aether und Wasser. Der basische Charakter des 5-Amino-8-oxychinolins ist durch den Eintritt zweier Benzoylgruppen vollständig aufgehoben: in verdünnten Mineralsäuren ist das Dibenzoat selbst beim Kochen unlöslich. An der Luft ist die Verbindung beständig.

0,1631 g Substanz lieferten bei 21 ° und 721 mm 11,7 ccm N.

Gefunden	Berechnet für $N \cdot C_9 \cdot H_5 < \begin{matrix} NH \cdot CO \cdot C_6 H_5 \\ O \cdot CO \cdot C_6 H_5 \end{matrix}$
N = 7,69 %	N = 7,60 %.

[1]) O. Fischer, Ber. 17 S. 1643 [1881]; Kostanecki, Ber. 24 S. 155 [1891]; Gattermann, Ber. 27 S. 1939 [1894]; Lippmann & Fleißner, M. 10, 796 [1889].

[2]) Gattermann, Ber. 27 S. 1939 [1894].

b) Herstellung des o-Chinolylhydroxylamins.

Solange ich hier das beim Nitrobenzol eingeschlagene Verfahren der Isolierung des Reaktionsproduktes anwandte, kam ich zu keinem günstigen Resultat. Bei normal verlaufener Reduktion blieb als Rückstand nach dem vollständigen Abdestillieren des Lösungsmittels dieselbe dunkle Masse zurück, wie sie schon bei der Reduktion mit Zinkstaub erhalten worden war; die damit angestellten Kristallisationsversuche verliefen auch hier wenig zufriedenstellend. — Da als Hauptmißstand bei der Reduktion der o-Verbindung die verhältnismäßig schwere Löslichkeit derselben in absolutem Alkohol bei der anzuwendenden niederen Temperatur sich geltend machte, — zur Lösung von 10 g Substanz brauchte ich 400 ccm absoluten Alkohol — so suchte ich durch Beimengung von Azeton, das viel besser löste, den Versuch günstiger zu gestalten. Dabei ergaben sich jedoch neue Komplikationen. Trotz 4-stündigen Einleitens von Schwefelwasserstoff schied sich keine Spur von Ammoniumsulfhydrat ab, auch nach dem Versetzen mit 200 ccm Aether nicht. Nach der wie sonst durchgeführten Weiterbehandlung des Versuchs wurde das Lösungsmittel im Vakuum auf $^1/_3$ abdestilliert und der Rückstand in eine Schale ausgegossen. Die erhaltenen Produkte waren ein fester, gelber Körper, gemischt mit einem gelben zähflüssigen Oel, beides zusammen einen intensiven Geruch ausströmend, der an den eines Kondensationsproduktes des Azetons, das Phoron, erinnerte. Der feste, gelbe Körper war stark schwefelhaltig und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, auch in Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich; beim Ausziehen desselben mit Schwefelkohlenstoff und Verdunstenlassen der Lösung hinterblieb ein dunkler roter Rückstand von Harzkonsistenz, der aber keinen freien Schwefel enthielt. Deshalb muß auch der im gelben Körper nachgewiesene Schwefel als chemisch gebunden angesehen werden. Mit Säuren nahm das gelbe Produkt eine intensiv zinnoberrote Farbe an, die beim Kochen mit Wasser wieder verschwand. Nähere Untersuchungen des Körpers, sowie des neben ihm erhaltenen Oels wurden wegen der offenbar sehr kompliziert verlaufenen Reaktion nicht vorgenommen.

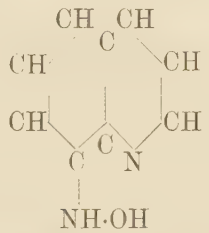
Das o-Chinolylhydroxylamin erhielt ich schließlich nach dem für die ana-Verbindung eingeschlagenen Verfahren. Die Reduktion wird genau so ausgeführt wie dort. Die angewendete Menge Alkohol vermag jedoch hier bei 0° das o-Nitrochinolin nicht in Lösung zu halten, und dieses wird daher teilweise in suspendiertem Zustand reduziert. Durch öfteres Umschütteln während der Reduktion und Einleiten eines kräftigen Stromes Schwefelwasserstoff auf den Grund des Kolbens vermeide man ein längeres

Lagern der Substanz am Boden. Mit zunehmender Reduktion geht sie sichtlich in Lösung. Die Bildung von Sulfhydratkristallen blieb bei der o-Verbindung im Vergleich zu der bei der ana-Verbindung stets zurück, auch bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die Lösung war beim Ausgießen des Reaktionsgemisches in Wasser nie absolut klar, zum wenigsten milchig durchscheinend. Der nach 24 Stunden daraus ausgefallene Körper war schwefelgelb, von zunächst nicht erkennbarer Kristallform und enthielt immer eine allerdings zu vernachlässigende Spur Schwefel. Er wurde als Rohprodukt verbrannt.

I. 0,1652 g Substanz ergaben 0,4081 g CO_2 und 0,0781 g H_2O
II. 0,1591 g „ „ 0,3927 g CO_2 „ 0,0765 g H_2O
III. 0,1552 g „ lieferten bei 21° und 717 mm 25,4 ccm N
IV. 0,1673 g „ „ „ 21° „ 717 mm 27,3 ccm N

	Gefunden				Berechnet für $N \cdot C_9 H_6 \cdot NH\,OH$
	I.	II.	III.	IV.	
C	67,36	67,71	—	—	C = 67,50 %
H	5,27	5,38	—	—	H = 5,03 %
N	—	—	17,51	17,42	N = 17,50 %

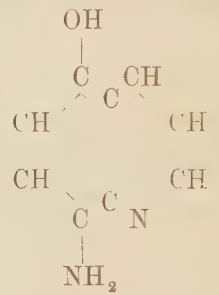
o-Chinolylhydroxylamin



kristallisiert aus Benzol in schwefelgelben Nadeln; seine Löslichkeit ist von der der entsprechenden ana-Verbindung gänzlich verschieden. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, Benzol und Cloroform, sehr schwer in Ligroïn und Petroläther. In Wasser ist es beträchtlich löslich, mehr noch wie die ana-Verbindung; doch darf Wasser nicht (wie beim Phenylhydroxylamin) zum Umkristallisieren verwendet werden; eine warme, wässerige Lösung scheidet beim Stehen das Hydroxylamin in zersetztem Zustand als bräunliche bis rötliche Masse ab. Bei der Gewinnung des Hydroxylamins geht infolge seiner Löslichkeit in Wasser ein Teil desselben im Filtrat verloren; ein Aussalzen desselben läßt sich kaum durchführen, das erhaltene Produkt war bereits ganz dunkel gefärbt; viel eher ist ein Ausschütteln des Filtrates mit Aether zu empfehlen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug etwa 40 %. Die alkoholische Lösung reduziert

ammoniakalisches Silber kräftig in der Kälte. Bei 85° zersetzt sich das o-Hydroxylamin unter Dunkelfärbung. An der Luft ist es viel unbeständiger wie ana-Chinolylhydroxylamin; auch im Vakuum-Exsikkator beginnt es sich nach 2—3 Tagen dunkler zu färben und sieht schließlich schwarz aus. Gegen säurehaltige Dämpfe ist es äußerst empfindlich. Wirkungen auf die Epidermis wurden nicht beobachtet, aber wahrscheinlich nur, weil wenig mit warmen Lösungen gearbeitet wurde; beim Einatmen reizte das staubfeine Pulver heftig zum Niesen. — Von seinen chemischen Eigenschaften ist am wichtigsten die Umlagerung in das ortho-Amido-ana-oxychinolin unter dem Einfluß starker Schwefelsäure. Sie diente zugleich als Bestätigung der Natur der Verbindung.

Umlagerung des ortho-Chinolylhydroxylamins in ortho-Amido-ana-oxychinolin.



Sie wurde im großen und ganzen ebenso ausgeführt wie die der ana-Verbindung. Dabei kam mir wieder die Arbeit Gattermanns über die Elektroreduktion von aromatischen Nitrokörpern außerordentlich zu statten. Nach seinen Angaben über die Reduktion des o-Nitrochinolins[1]) wird das gebildete Sulfat des 8-Amido-5-oxychinolins durch Ausgießen des Elektrolyten (konzentrierte Schwefelsäure) in die 4fache Menge Wassers und Stehenlassen der Lösung im Eisschrank in langen hellgelben Nadeln erhalten. Aus der Lösung des reinen Sulfates wird das freie Amidooxychinolin durch Versetzen mit Natriumazetat in Form farbloser Kristalle abgeschieden, die sich an der Luft jedoch bald grünlich färben. Eine Lösung dieses Körpers in Kali- oder Natronlauge oxydiert sich an der Luft ebenfalls unter Abscheidung eines blaugrünen Niederschlags. Beim Erhitzen zersetzt sich das freie Amidooxychinolin, ohne zu schmelzen. Sein Dibenzoat kristallisiert aus Eisessig in derben Prismen.

Um o-Chinolylhydroxylamin in die entsprechende Amidooxyverbindung umzulagern, trug ich es anfangs wie das ana-Hydroxylamin in konzentrierte Schwefelsäure ein. Dabei trat jedoch trotz guter Eiskühlung an manchen Punkten des in

[1]) Ber. 27 S. 1940 [1894] und Frdl. IV 57.

Portionen eingetragenen Produktes eine augenblickliche Zersetzung unter Schwärzung und Dampfentwicklung ein. Daher muß hier zur Umlagerung 75 %ige Schwefelsäure verwendet werden. In die zur Lösung nötige Menge wird das trockene und pulverfeine Produkt in kleineren Portionen und unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstab bis zur Lösung eingetragen, dann noch ¼ Stunde stehen gelassen. Eventuell nicht in Lösung gegangenes Produkt kann elementarer Schwefel sein; er wird nach Verdünnen der Schwefelsäure abfiltriert. Man fügt der Schwefelsäurelösung so viel Stückchen Eis hinzu, daß sie nach dem Schmelzen des Eises auf etwa das 4 fache Volumen verdünnt ist und läßt längere Zeit im Eisschrank stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und mit etwa 20 %iger Schwefelsäure gewaschen.

Das so erhaltene 8-Amido-5-oxychinolin-Sulfat[1]) wird aus heißem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure umkristallisiert; es fällt dann in hellgelben Nädelchen aus, die sich bei 235° unter Dunkelfärbung und Aufsteigen zersetzen. Das durch die Umlagerung gewonnene Sulfat zeigt den von Gattermann angegebenen Gehalt von 2 mol Kristallwasser.

0,3406 g an der Luft getrocknetes Sulfat verloren beim Erhitzen auf 110—120° bis zur Konstanz 0,0420 g H_2O.

Gefunden	Berechnet für $\left[N \cdot C_9 H_5 < \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix}\right] \cdot H_2SO_4 + 2aq.$
12,24 % aq.	12,3 % aq.

Eine durch Auflösen des wasserfreien Sulfates in salzsäurehaltigem Wasser und Fällen mit Bariumchloridlösung in der Siedehitze durchgeführte Schwefelsäurebestimmung ergab bei 0,2986 g Substanz 0,2674 g $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet für $\left[N \cdot C_9 H_5 < \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix}\right] \cdot H_2SO_4$
$SO_4 = 36{,}84$ %	$SO_4 = 37{,}18$ %.

Gattermann führt die Schwefelsäurebestimmung nach Carius aus, doch ist kein eigentlich zwingender Grund hiefür einzusehen.

Die dem Sulfat entsprechende Base, das 8-Amido-5-oxychinolin, habe ich wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit gar nicht hergestellt, sondern sie gleich, wie bei der ana-Verbindung, in Form ihres Dibenzoates isoliert.

Ca. 2 g des Sulfates wurden in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, 16 g Benzoylchlorid zugefügt und tropfen-

[1]) Ber. 27 S. 1940 [1894].

weise unter Umschütteln und unter Kühlung die nötige Menge Natronlauge zugegeben. Nachdem der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war, wurden die ausgefallenen Klumpen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und direkt aus Eisessig umkristallisiert.

Das 8-Amido-5-oxychinolin-Dibenzoat kristallisiert aus Eisessig in fast weißen, etwas ins Graue spielenden Tafeln bis Prismen vom SmP. 180°. Es löst sich leicht in Chloroform und warmem Eisessig, schwer in Benzol und Alkohol, sehr schwer bis äußerst schwer in Ligroïn, Petroläther, Aether und Wasser. Die basischen Eigenschaften hat das 8-Amido-5-oxychinolin durch den Eintritt zweier Benzoylgruppen verloren: das Dibenzoat ist in Mineralsäuren unlöslich. An der Luft ist es durchaus beständig. 0,1601 g Substanz lieferten bei 19 und 722 mm 11,1 ccm N

Gefunden	Berechnet für $N \cdot C_9 H_5 < \begin{matrix} NH \cdot CO \cdot C_6 H_5 \\ O \cdot CO \cdot C_6 H_5 \end{matrix}$
N = 7,5 %	N = 7,6 %.

Umlagerung von Chinolylhydroxylaminen und Elektroreduktion von aromatischen Nitrokörpern.

Phenylhydroxylamin lagert sich unter dem Einfluß starker Schwefelsäure bekanntlich in para-Amidophenol um; letzterer Körper wird auch durch Elektroreduktion von Nitrobenzol in stark schwefelsaurer Lösung erhalten; da aber dieser Prozeß in mäßig saurer Lösung folgenermaßen verläuft:

$$C_6 H_5 \cdot NO_2 \longrightarrow C_6 H_5 \cdot NO \longrightarrow C_6 H_5 \cdot NHOH \longrightarrow C_6 H_5 \cdot NH_2$$

(das Phenylhydroxylamin kann durch Zugabe von Benzaldehyd aus dem Elektrolyten als Kondensationsprodukt isoliert werden,[1]) so nimmt man an, daß das durch Reduktion in stark saurer Lösung erhaltene para-Amidophenol als Produkt primär gebildeten, aber durch die starke Schwefelsäure umgelagerten Phenylhydroxylamins anzusehen ist.

Wir finden die gleichen Erscheinungen bei der Reduktion des Nitrochinolins wieder. Gattermann erhielt durch Elektroreduktion von ana- und ortho-Nitrochinolin die entsprechenden Amidooxyverbindungen. Zu den gleichen Produkten gelangte ich durch Lösen von ana- und ortho-Chinolylhydroxylamin in starker Schwefelsäure. Diese Auflösung von Chinolylhydroxylamin in starker Schwefelsäure ist direkt einer elektrolysierten Lösung von

[1]) C. 1898 II, 80.

Nitrochinolin in starker Schwefelsäure vergleichbar; es scheiden sich aus ihr, wie durch obige Umlagerungsversuche erwiesen, beim Stehenlassen unter den gleichen Umständen die nämlichen Körper ab. Dadurch müssen wir zur Ueberzeugung gelangen, daß auch die elektrolysierte Lösung einmal die Hydroxylamine in gelöster Form enthalten hat; da aber diese bei der Anwesenheit starker Schwefelsäure nicht bestehen können, konnten sie nach der Elektrolyse auch nicht unverändert zum Vorschein kommen, mit anderen Worten, das durch die Elektrolyse erhaltene Amidooxychinolin hat sich durch die oben bewiesene Umlagerung von Chinolylhydroxylamin unter dem Einfluß der starken Schwefelsäure gebildet.

Mithin gewinnt die Annahme, daß das bei der Elektroreduktion von Nitrobenzol in stark schwefelsaurer Lösung erhaltene p-Amidophenol als Umlagerungsprodukt primär gebildeten Phenylhydroxylamins anzusehen sei, durch die dem Nitrobenzol ganz analog verlaufenden Erscheinungen beim Nitrochinolin eine neue Stütze.

c) Herstellung des para-Chinolylhydroxylamins.

Für die Herstellung des para-Hydroxylamins, die auf dieselbe Weise erfolgt, wie die der entsprechenden ana- und ortho-Verbindung, ist es vor allem wichtig, daß man von völlig reinem Ausgangsprodukt ausgehe; das verwendete para-Nitrochinolin soll den SmP. 149° bis 151° besitzen. Nitrochinoline von niedriger liegendem oder unscharfem SmP. enthalten, wenn sie auf synthetischem Wege (nach Knüppel[1]) hergestellt sind, oft bedeutende Mengen von p-Nitroanilin und liefern bei der Reduktion ein stark mit einem Fremdkörper gemischtes gelbes bis braunes Produkt, das zwar auch reduzierend wirkt, im übrigen aber ganz andere Eigenschaften besitzt (z. B. in Pyridin sehr schwer löslich ist, während reines Produkt sich spielend löst). Das reine p-Hydroxylamin hat, wie wir später sehen werden, eine rein silberweiße Farbe, ohne einen Stich ins Gelbe; ein solches Produkt wurde aber immer nur bei Anwendung ganz reinen Ausgangsmaterials erhalten.

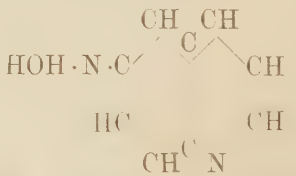
Da das para-Nitrochinolin in Alkohol ziemlich schwer löslich ist, bleibt die Hauptmasse desselben bei der Reduktion in suspendiertem Zustand. Deshalb gilt hier mehr noch das bei der ortho-Verbindung Gesagte: häufiges Umschütteln während der Reduktion und Einleitung eines kräftigen Stromes Schwefelwasserstoff auf den Grund des Gefäßes, um ein träges Liegenbleiben der Substanz am Boden zu vermeiden. Mit zunehmender Reduktion geht die Substanz immer mehr in Lösung; Ammonium-

[1]) Ber. 29 S. 705 [1896].

sulfhydrat scheidet sich in reichlicher Menge ab. Nach dem Ausgießen des Reaktionsgemisches in Wasser ist die Lösung absolut klar; die Abscheidung des Hydroxylamins setzt aber ziemlich rasch ein. Nach 24-stündigem Stehen in Eiswasser kann die Abscheidung desselben aus der wässerigen Lösung als vollendet angesehen werden. Der Gewinnung des im Filtrat verbleibenden Restes stellen sich auch hier Schwierigkeiten entgegen. Da übrigens para-Chinolylhydroxylamin in Wasser erheblich schwerer löslich ist wie die entsprechende ana- und ortho-Verbindung, und die Ausbeute an diesem Körper 70—80% beträgt, dürfte die Aufarbeitung des Filtrates hier von nicht so großer Bedeutung sein. — Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und mit Eiswasser gut ausgewaschen. Wenn alles Schwefelammonium weggewaschen ist, hat das Produkt eine rein silberweiße Farbe. So erhalten wurde es analysiert.

I. 0,2027 g Substanz ergaben 0,5022 g CO_2 und 0,0991 g H_2O
II. 0,1357 g Substanz ergaben 0,3359 g CO_2 und 0,0672 g H_2O
III. 0,1590 g Substanz lieferten bei 20° und 716 mm 26,00 ccm N
IV. 0,1637 g Substanz lieferten bei 19° und 715 mm 26,60 ccm N

	Gefunden				Berechnet für $N \cdot C_9H_6 \cdot NH \cdot OH$
	I	II	III	IV	
C	67,57	67,51	—	—	C = 67,50%
H	5,47	5,53	—	—	H = 5,03%
N	—	—	17,52	17,46	N = 17,50%



para-Chinolylhydroxylamin:

fällt, nach dem oben beschriebenen Verfahren gewonnen, aus Wasser in kleinen, silberweißen Blättchen aus. Es löst sich spielend leicht in Pyridin (siehe dagegen S. 43 Zeile 14 v. u.), leicht in Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Benzol, Aether und Wasser, noch schwerer in Ligroïn und Petroläther. In Wasser ist es erheblich schwerer löslich wie die entsprechenden ana- und ortho-Verbindungen. Die alkoholische Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung äußerst kräftig schon in der Kälte. Beim Erhitzen beginnt sich das Hydroxylamin von etwa 120° an langsam zu zersetzen; die Zersetzung ist bei 125—130° meist vollständig. An der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig (mehr noch wie die ana-Verbindung), wenn es

auch äußerlich die Farbe ein wenig ändert. Gegen Säuredämpfe ist es nicht so empfindlich wie die ana-Verbindung. Physiologische Wirkungen auf die Haut wurden nicht beobachtet, wohl nur, weil fast gar nicht mit warmen Lösungen gearbeitet wurde. Beim Einatmen reizt es die Schleimhäute.

Das Verhalten gegen starke Schwefelsäure wäre beim para-Chinolylhydroxylamin am interessantesten gewesen, weil hier die para-Stellung zur NHOH-Gruppe bereits besetzt ist. Im Falle einer dennoch sich vollziehenden Umlagerung gab es hier verschiedene Möglichkeiten[1]), von denen ein Eintritt der OH-Gruppe in ortho-Stellung zur NH_2-Gruppe die nächstliegende war. Leider konnte ich jedoch den tatsächlichen Verlauf der Einwirkung von starker Schwefelsäure wegen Zeitmangels nicht zu Ende verfolgen. Gefunden wurde das Nachstehende:

Durch Behandeln des para-Hydroxylamins mit 75%iger (nicht konzentrierter) Schwefelsäure, auf dieselbe Weise wie bei der o-Verbindung, Zugabe von einigen erbsengroßen Stücken Eis und darauffolgendes Versetzen mit dem mehrfachen Volumen (3–4fachen) Aether und soviel Alkohol, daß eine homogene Lösung entsteht, wurden beim Stehenlassen im Eiskasten gelbliche bis braune Nadeln erhalten. Sie stellen ein Sulfat dar, dessen H_2SO_4-Gehalt auf die Annahme der Formel

$$H_2SO_4 \cdot 2 \left[N \cdot C_9H_5 < \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix} \right]$$

stimmte.

0,3987 g bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneter Substanz wurden in schwach salzsaurer Lösung bei Siedehitze mit Chlorbaryum gefällt und ergaben 0,2243 g $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet auf obige Formel
$SO_4 = 23{,}14$ %	$SO_4 = 23{,}00$ %

Das Sulfat war schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnten Mineralsäuren, von orangegelber bis bräunlicher Farbe und kristallisierte in Nadeln bis Prismen, die sich bei 180° ganz dunkel färbten, aber bis 300° nicht schmolzen oder aufstiegen.

Daß die dem Sulfat entsprechende Base, wenn sie ein Amidooxychinolin war, zersetzlich sei, war nach den allgemeinen Eigenschaften dieser Verbindungen zu erwarten; ich wollte daher lieber wie früher gleich aus dem Sulfat die Benzoylverbindung herstellen. Damit verfolgte ich zugleich einen andern Zweck: wenn nämlich die von dem Sulfat gelieferte Benzoylverbindung bei gleicher empirischer Zusammensetzung einen andern SmP. besaß wie die direkt aus dem Hydroxylamin darzustellende, so konnte ich an-

[1]) Ber. 26 S. 2810 [1893].

nehmen, daß die der ersteren Verbindung zugrunde liegende Base ein Umlagerungsprodukt des Hydroxylamins sein müsse.

Leider konnte ich die erstgenannte Benzoylverbindung nicht erhalten. Ich verfuhr zwar genau so wie früher bei der Herstellung der Benzoylverbindungen der Amidooxychinoline und ließ über Nacht bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches stehen. Als ich aber die ausgefallenen Massen aus Alkohol umkristallisieren wollte, erhielt ich keine Kristallisation; die Flüssigkeit roch jedoch nach Benzoësäureäthylester und es ist möglich, daß dieser die Kristallisation verhindert hat. Wahrscheinlich war in den ausgefallenen Klumpen noch Benzoylchlorid eingehüllt, doch so, daß es für den Geruch nicht wahrnehmbar war. Weitere Versuche in dieser Richtung konnte ich nicht mehr unternehmen.

Um die Hydroxylamin-Natur meiner zuerst erhaltenen Verbindung zu beweisen, habe ich direkt aus ihr zwei andere Derivate hergestellt: die Benzoylverbindung und die Benzylidenverbindung.

para-Chinolylhydroxylamin-Dibenzoat.

Für die Herstellung dieser Verbindung kam wegen der schweren Löslichkeit des para-Hydroxylamins in Benzol, Aether und Chloroform als Lösungsmittel nur Pyridin in Betracht; es hatte zugleich den Vorteil, daß es durch seine basischen Eigenschaften die Natronlauge ersetzte. Die Menge des Benzoylchlorides wurde so gewählt, daß beide Wasserstoffatome des Hydroxylaminrestes durch Benzoylgruppen ersetzt werden konnten.

1,5 g para-Chinolylhydroxylamin wurden in 10 g Pyridin gelöst und 7,5 g Benzoylchlorid in kleinen Portionen zugegeben. Dabei trat jeweils eine stärkere Erwärmung ein; man muß daher äußerlich kühlen und darf das Benzoylchlorid nicht zu schnell eintropfen lassen; schon während des Zugebens scheidet sich in großer Menge salzsaures Pyridin ab. Nach Verschwinden des Benzoylchloridgeruches wurde das salzsaure Pyridin abfiltriert. Beim Auflösen desselben in Wasser blieb ein gelber Körper zurück; derselbe kristallisierte aus Alkohol in Nadeln bis Prismen und besaß den SmP. 206°. Sein Schmelzfluß war schwach rot gefärbt. Nach alldem handelte es sich um die Bildung geringer Mengen von Azoxychinolin (vgl. S. 25). Das Auftreten dieses Körpers kommt wieder der Vorstellung zu Hilfe, daß das bei der Reduktion des para-Nitrochinolins mit Zinkstaub gebildete Azoxychinolin sich aus zuerst entstandenem Hydroxylamin gebildet habe.

Das Filtrat vom salzsauren Pyridin wurde mit überschüssigem Wasser und einigen Tropfen Sodalösung versetzt. Hiebei fiel ein flockiger, bräunlicher Niederschlag aus, dessen Abscheidung durch

den Sodazusatz befördert zu werden schien. Er wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Die Analyse wies auf das Vorliegen des gewünschten Dibenzoates hin.

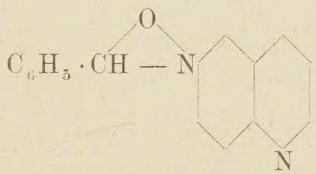
I. 0,2097 g Substanz ergaben bei 25 ° und 722 mm 15,3 ccm N.
II. 0,2164 g Substanz ergaben bei 24 ° und 722 mm 15,6 ccm N.

	Gefunden		Berechnet für $N \cdot C_9H_6 \cdot N < \begin{matrix} CO \cdot C_6H_5 \\ O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$
	I.	II.	
N	7,68	7,64	N = 7,60 %

Das noch nicht beschriebene para-Chinolylhydroxylamin-Dibenzoat kristallisiert aus Alkohol in strahlenförmig zu Kristallwarzen verwachsenen flachen Prismen von SmP. 115½°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Pyridin, schwer in Aether, fast unlöslich in Ligroïn, Petroläther und Wasser. Bemerkenswert ist seine (wenn auch nicht leichte) Löslichkeit in verdünnten Mineralsäuren gegenüber der Unlöslichkeit der Dibenzoate der umgelagerten ana- und ortho-Hydroxylaminverbindungen (Amidooxychinoline). An der Luft ist die Verbindung ziemlich beständig. Erst nach längerem Stehen färbt sie sich schwach bräunlich.

Die Benzylidenverbindung des p-Chinolylhydroxylamins oder das

para-Chinolylbenzaldoxim



wird analog wie das Phenylbenzaldoxim[1]) erhalten, wenn man die alkoholischen Lösungen des Hydroxylamins und des Benzaldehyds zusammengießt.

0,5 g para-Chinolylhydroxylamin wurden in wenig Alkohol gelöst und 0,35 g (Theorie 0,33 g) in Alkohol gelöster Benzaldehyd zugegeben. Dabei färbte sich die Lösung tief grünlich. Das Gemisch wurde 3 Stunden stehen gelassen. Zur Isolierung des Kondensationsproduktes wird langsam und tropfenweise Wasser im Ueberschuß zugespritzt; der ausgefällte weißliche Körper wird aus Alkohol oder Benzol bei mäßiger Temperatur umkristallisiert. Das p-Chinolylbenzaldoxim kristallisiert aus Benzol in flachen, zu radialen Büscheln vereinigten Prismen, die bei 130° schmelzen. Die Kristallmasse ist weiß mit einem Stich ins Grünlich-

[1]) Bamberger, Ber. 27 S. 1556 [1894]; C. 1898, II. 80.

gelbe; beim Stehen an der Luft überzieht sie sich oberflächlich mit einer hellbraunen Schicht, die die darunter liegenden Teile vor weiterer Veränderung schützt Die Verbindung ist in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich und fast unlöslich in Ligroïn, Petroläther, Aether und Wasser. In Mineralsäuren löst sie sich sehr leicht auf; saure Eigenschaften kann aber dieses Oxim nicht besitzen, da am Stickstoff keine OH-Gruppe mehr hängt, die dieselben bedingen könnte; dementsprechend ist es auch in Alkali unlöslich.

0,1776 g Substanz ergaben 0,5028 g CO_2 und 0,0809 g H_2O.
0,0955 g Substanz lieferten bei 22° und 724 mm 10,1 ccm N.

Gefunden	Berechnet für $N \cdot C_9H_6 \cdot NO \cdot CH \cdot C_6H_5$
C = 77,21 %	C = 77,42 %
H = 5,09 %	H = 4,87 %
N = 11,34 %	N = 11,29 %